CHEMICAL DEPARTMENT

WOOLWICH

22500510925

NO.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1860.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10,
près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LX.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1860.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DES ÉTHERS DU GLYCIDE

ET DE LEURS RELATIONS AVEC LES ÉTHERS GLYCÉRIQUES,

PAR M. REBOUL.

§ I.

Les travaux remarquables de M. Berthelot sur les corps gras ont démontré que la glycérine, $C^6H^8O^6$, est à l'alcool ordinaire et ses homologues ce que l'acide phosphorique est à un acide monobasique. En effet, tandis que les acides monobasiques ne donnent avec les bases qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique en donne trois; de même, tandis que l'alcool en s'unissant aux acides ne forme qu'une seule série de combinaisons neutres, la glycérine produit avec ces mêmes acides trois classes d'éthers. Ce sont ces relations qu'on exprime d'une manière abrégée en disant que la glycérine est un alcool triatomique.

Prenons pour exemple les combinaisons qu'elle forme avec l'acide acétique. 1 équivalent de glycérine, $C^6H^8O^6$, est susceptible, en s'unissant à 1, 2 ou 3 molécules d'acide acétique avec élimination de 1, 2 ou 3 doubles molécules d'eau, de donner naissance à trois éthers acétiques dont la

formation est représentée par les équations :

$$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - 2HO = \underbrace{C^{10}H^{10}O^8}_{\text{Glycérine acétique.}},$$

$$C^6H^8O^6 + 2(C^4H^4O^4) - 4HO = \underbrace{C^{14}H^{12}O^{10}}_{\text{Glycérine diacétique.}},$$

$$C^6H^8O^6 + 3(C^4H^4O^4) - 6HO = \underbrace{C^{18}H^{14}O^{12}}_{\text{Glycérine triacétique.}},$$

ou, si l'on veut mettre en évidence le caractère triatomique de la glycérine en la faisant dériver du type eau tricondensé $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^4H^3O^2,\ H^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2,$$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + 2\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\(C^4H^3O^2)^2H\end{matrix}\right\}O^6 + 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2,$$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + 3\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\(C^4H^3O^2)^3\end{matrix}\right\}O^6 + 3\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

On peut, dans ces formules, remplacer l'acide acétique par les acides butyrique, valérique, margarique, stéarique, benzoïque, etc., et personne n'ignore que ce sont précisément les éthers formés par 3 équivalents de certains de ces acides et 1 équivalent de glycérine qui, seuls ou mélangés, constituent les corps gras naturels (stéarine, margarine, oléine).

Comme les oxacides, les hydracides peuvent s'unir en trois proportions différentes avec la glycérine et produire trois éthers. Ainsi, par exemple, l'acide chlorhydrique forme avec elle les trois combinaisons neutres suivantes :

$$\underbrace{C^6H^7ClO^4}_{\text{Glycérine chlorhydrique.}} = C^6H^8O^6 + HCl - 2HO,$$

$$\underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Glycérine dichlorhydrique.}} = C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO,$$

$$\underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Glycérine trichlorhydrique.}} = C^6H^8O^6 + 3HCl - 6HO.$$

On connaît les trois éthers bromhydriques correspondants; mais jusqu'à présent aucun des trois composés iodhydriques n'a été obtenu.

A côté des combinaisons formées par les acides avec les alcools, vient se ranger une catégorie particulière de composés dont la connaissance est due à M. Williamson; les travaux de ce chimiste éminent ont appris en effet que les alcools monoatomiques sont susceptibles, en s'unissant entre eux avec élimination de 2 équivalents d'eau, de donner naissance à ces sortes de corps qu'on désigne sous le nom d'éthers *mixtes* ou d'éthers *à radicaux d'alcools*. C'est ainsi qu'en faisant agir du bromure ou de l'iodure d'éthyle sur de l'alcool amylique sodé, par exemple, il se produit une double décomposition d'où résultent de l'iodure ou du bromure de sodium d'une part, de l'éther éthylamylique de l'autre :

$$C^4H^5I + C^{10}(H^{11}Na)O^2 = NaI + C^{10}H^{11}(C^4H^5)O^2.$$

Par cette méthode ingénieuse, qui met à profit l'affinité de l'iode pour le sodium, on arrive à souder les deux résidus alcooliques l'un à l'autre et à produire un corps que l'on ne saurait se procurer par l'union directe des deux alcools.

La glycérine, en sa qualité d'alcool, doit former des composés de ce genre; mais, en vertu de son caractère triatomique, au lieu d'une série unique, elle en donnera trois, suivant que 1, 2 ou 3 équivalents d'alcools monoatomiques entreront en réaction avec elle.

Ainsi, avec l'alcool vinique ou hydrate d'oxyde d'éthyle, on conçoit l'existence de trois combinaisons neutres : la glycérine éthylique ou éthylglycérine, $C^6H^7(C^4H^5)O^6$, la diéthylglycérine, $C^6H^6(C^4H^5)^2O^6$, et la triéthylglycérine, $C^6H^5(C^4H^5)^3O^6$.

Ici les exemples sont rares; on n'en connaît que deux, qui sont : la diéthylglycérine (diéthyline), obtenue par l'action à 100 degrés et en vases clos du bromure d'éthyle sur une dissolution glycérique de potasse, et la triallylglycérine (triallyline), obtenue de la même manière en substituant l'éther allyliodhydrique ou propylène iodé à l'éther bromhydrique ordinaire (*).

Quelque nombreuses que soient les combinaisons qui rentrent dans les types précédents, elles ne donneraient qu'une idée très-incomplète du nombre presque infini de composés auxquels on peut concevoir que la glycérine donne naissance par son union avec les acides et les alcools. En effet, lorsque 1 équivalent de glycérine s'unit soit à 2 équivalents d'acide, soit à 2 équivalents d'alcool, ces 2 équivalents, que nous avons supposés implicitement identiques, peuvent être différents, et l'on prévoit même l'existence d'éthers à 1 équivalent d'acide et 1 équivalent d'alcool. Jusqu'à présent on ne connaît aucun exemple de ce dernier genre d'éthers mixtes, ni de ceux qui contiennent deux radicaux alcooliques différents.

Ce n'est que parmi ceux qui sont formés par deux acides distincts qu'on possède quelques termes, et encore sont-ils à peine connus.

En désignant par A un équivalent d'un acide ou d'un alcool et par A′ un équivalent d'un autre acide ou d'un autre alcool, les composés glycériques dont je parle seront représentés par la formule générale

$$(\alpha) \qquad C^6H^8O^6 + A + A' - 4HO.$$

Elle comprend comme cas particulier les éthers diacides et dialcooliques indiqués plus haut. Il suffit d'y faire $A' = A$.

Le même ordre de considérations s'applique sans difficulté au cas où la glycérine entre en réaction avec 3 molé-

(*) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII et LII.

cules d'acides ou d'alcools ; les éthers résultants sont compris dans le symbole

$$(\beta) \qquad C^6H^8O^6 + A + A' + A'' - 6HO,$$

dans lequel A, A′ et A″ représentent individuellement un équivalent d'acide ou un équivalent d'alcool.

L'un des cas les plus simples est celui où A, A′, A″ correspondent au même acide; il est aussi de beaucoup le mieux connu : nous en avons déjà parlé, et il suffira de rappeler les corps gras naturels, les éthers trichlorhydrique et tribromhydrique. Lorsque deux des trois acides sont différents, les exemples sont bien moins nombreux et ils se réduisent à un seul, l'éther glycérique, formé par les acides acétique, chlorhydrique et bromhydrique, si les trois acides sont distincts. Mais fait-on intervenir simultanément dans la formule générale (β) des alcools et des acides, ou des alcools différents, comme pour les éthers appartenant au type (α), aucun terme n'a encore été obtenu.

§ II.

A côté des éthers glycériques qu'on peut, comme nous venons de le voir, partager en trois séries générales, existe un groupe de composés remarquables par la manière dont ils en dérivent et par les liaisons étroites qu'ils présentent avec eux. Ces composés se rattachent à un corps oxygéné, $C^6H^6O^4$, qui diffère de la glycérine, $C^6H^8O^6$, par 2 équivalents d'eau et dont il est par conséquent l'anhydride. C'est pour rappeler cette relation que je le désignerai sous le nom de *glycide*, qui indique qu'il est à la glycérine ce que le lactide est à l'acide lactique et ce que les amides sont aux sels ammoniacaux.

Le glycide étant l'anhydride d'un alcool triatomique, la glycérine, doit être assimilable à un alcool diatomique, et à priori on conçoit qu'il possède deux séries d'éthers repré-

sentées par les formules générales :

(1) $$C^6H^6O^4 + A - 2HO,$$

(2) $$C^6H^6O^4 + A + A' - 4HO.$$

Il est facile de voir qu'entre les éthers glycériques et ceux du glycide qui leur correspondent, il existe la même différence qu'entre la glycérine elle-même et le glycide, c'est-à-dire que les composés (1) diffèrent par 2HO des éthers glycériques de la première série

$$(C^6H^8O^6 + A - 2HO),$$

et qu'il en est de même pour les composés (2) et les éthers glycériques de la seconde série ($C^6H^8O^6 + A + A' - 4HO$), si on suppose bien entendu que A et A' ont la même signification dans les deux systèmes.

C'est précisément de l'élimination de ces 2 équivalents d'eau que les éthers du glycide résultent; seulement la déshydratation, au lieu de se faire directement, s'effectue par une voie détournée tout à fait analogue à celle qu'a suivie M. Wurtz pour isoler l'oxyde d'éthylène, lequel ne se produit pas en enlevant directement 2HO au glycol, mais HCl au glycol chlorhydrique :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} = \underbrace{C^4H^5ClO^2}_{\text{Glycol chlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} - 2HO.$$

Si l'on soumet en effet la glycérine dichlorhydrique à l'action des alcalis, elle perd HCl,

$$C^6H^6Cl^2O^2 - HCl = C^6H^5ClO^2,$$

et donne le même résultat que si on enlevait 2HO à la glycérine chlorhydrique, $C^6H^7ClO^4$. Ce qui le prouve, c'est qu'on peut produire celle-ci en fixant directement 2HO sur $C^6H^5ClO^2$,

$$C^6H^5ClO^2 + 2HO = C^6H^7ClO^4.$$

Remplace-t-on la glycérine dichlorhydrique par le composé bromhydrique correspondant $C^6H^6Br^2O^2$, on obtient le glycide bromhydrique. Quant au glycide iodhydrique, $C^6H^5IO^2$, on ne peut l'obtenir que par double décomposition.

Ce mode de formation des éthers du glycide à 1 équivalent d'hydracide s'étend à ceux à 2 équivalents. Ils résultent de la soustraction de 2 équivalents d'eau aux éthers glycériques de la seconde série à 2 équivalents d'hydracides, soustraction qui s'effectue en enlevant 1 équivalent d'hydracide à ceux de la troisième :

$$\underbrace{C^6H^5Br^3}_{\text{Glycérine tribromhydrique}} - HBr = \underbrace{C^6H^4Br^2}_{\text{Glycide dibromhydrique.}}$$

Les glycides chlorhydrobromhydrique et dichlorhydrique, C^6H^4ClBr et $C^6H^4Cl^2$, sont le résultat d'une réaction analogue.

Outre leur mode de génération, les composés du glycide à 1 équivalent d'hydracide présentent une particularité très-remarquable : c'est de se combiner directement à l'eau, aux acides et aux alcools en donnant naissance à des éthers glycériques. Cette fixation directe se fait toujours aisément, mais dans des conditions de température qui varient avec la nature des corps qui se combinent. Tandis qu'avec les hydracides elle s'effectue au simple contact avec un dégagement de chaleur comparable, pour certains d'entre eux, à celui que donne l'union des alcalis avec les acides énergiques, elle exige l'intervention d'une température de 100 degrés pour l'eau et les oxacides, de 150 degrés et même 200 lorsqu'il s'agit des alcools.

On comprend tout le parti qu'on peut tirer de cette aptitude caractéristique pour se procurer synthétiquement, c'est-à-dire par une méthode normale et qui conduit à des résultats certains, un grand nombre d'éthers glycériques

nouveaux qu'il semble difficile d'obtenir d'une autre façon. Parmi eux, je signalerai les éthers mixtes à 2 équivalents d'hydracides différents dont jusqu'à présent aucun terme n'était connu :

$$\underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + HBr = \underbrace{C^6H^6ClBrO^2}_{\text{Glycérine chlorhydrobromhydrique.}},$$

$$C^6H^5ClO^2 + HI = \underbrace{C^6H^6ClIO^2}_{\text{Glycérine chlorhydriodhydrique.}}.$$

Les deux composés bromhydriodhydrique $C^6H^6BrIO^2$ et diiodhydrique $C^6H^6I^2O^2$ se produisent de la même manière en combinant directement l'acide iodhydrique aux glycides bromhydrique et iodhydrique. Nous trouvons là les premiers exemples d'éthers iodhydriques normaux de la glycérine, qui ne paraissent pouvoir se produire que par voie synthétique.

En s'unissant aux oxacides, les composés du glycide dont nous parlons donnent des éthers glycériques à 1 équivalent d'oxacide et 1 d'hydracide :

$$C^6H^5ClO^2 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^6H^6(C^4H^3O^2)ClO^4}_{\text{Glycérine acétochlorhydrique.}}.$$

Avec l'eau, ils fournissent les éthers glycériques à 1 équivalent d'hydracide d'où ils dérivent :

$$C^6H^5ClO^2 + 2HO = \underbrace{C^6H^7ClO^4}_{\text{Glycérine chlorhydrique.}}.$$

En s'unissant aux alcools, ils se transforment en éthers glycériques mixtes à 1 équivalent d'hydracide et 1 équivalent d'alcool, genre de composés sur lesquels j'appellerai l'attention, parce qu'il est inconnu non-seulement dans la

série de la glycérine, mais encore dans celles des alcools diatomiques. Ainsi par exemple :

$$(1)\quad \begin{cases} C^6H^5ClO^2 + C^{10}H^{12}O^2 = \underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}}, \\ C^6H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^6H^6(C^4H^5)ClO^4}_{\text{Glycérine éthylchlorhydrique.}}. \end{cases}$$

Vient-on à soumettre ceux-ci à l'action de la potasse caustique, l'équivalent d'hydracide qui n'était pas éliminable dans l'éther du glycide le devient dans les produits résultants, et il se forme des éthers du glycide à 1 équivalent d'alcool :

$$\underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4}_{\text{Amylglycide.}},$$

$$\underbrace{C^6H^6(C^4H^5)ClO^4}_{\text{Glycérine éthylchlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^6H^5(C^4H^5)O^4}_{\text{Éthylglycide.}},$$

réaction parfaitement semblable à celle qui produit les éthers à hydracides de la première série, dont les nouveaux composés sont les homologues et dont au reste ils possèdent les caractères généraux. Comme eux ils se combinent directement aux hydracides en donnant naissance aux mêmes éthers glycériques mixtes que nous venons de voir se former d'une autre manière :

$$(1)\qquad C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4 + HCl = C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4,$$

$$(2)\qquad C^6H^5(C^4H^5)O^4 + HCl = C^6H^6(C^4H^5)ClO^4.$$

Avec les acides bromhydrique et iodhydrique les choses se passent de même, et l'on obtient des corps dont les formules sont calquées sur les deux dernières, en y remplaçant

l'équivalent de chlore qui s'y trouve par 1 équivalent de brome ou d'iode.

Avec l'eau, il y a formation d'un éther glycérique monoalcoolique :

$$\underbrace{C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4}_{\text{Amylglycide.}} + 2HO = \underbrace{C^6H^7(C^{10}H^{11})O^6}_{\text{Amylglycérine.}}.$$

L'existence de ces éthers mixtes me paraît d'autant plus digne de remarque, que les faits connus semblaient à priori la rendre peu probable. On sait, en effet, que les hydracides et les alcools monoatomiques se décomposent mutuellement lorsqu'ils sont en présence, et qu'il en résulte des éthers, tels que les chlorures, bromures et iodures d'éthyle, d'amyle, etc. C'est sur cette double affinité des corps halogènes pour les radicaux alcooliques et de l'hydrogène pour l'oxygène, qu'est fondée la méthode de dédoublement des composés de M. Williamson. Contrairement aux éthers à oxacides qui se résolvent aisément en alcool et acide sous l'influence de la potasse, ces sortes de corps ne se séparent pas en leurs deux éléments dans les mêmes conditions; mais si on les chauffe avec un hydracide, l'acide chlorhydrique par exemple, ils se détruisent en donnant les deux éthers chlorhydriques des deux alcools qui les ont formés en se conjuguant :

$$\underbrace{C^{10}H^{11}(C^4H^5)O^2}_{\text{Éther éthylamylique.}} + 2HCl = \underbrace{C^{10}H^{11}Cl}_{\text{Chlorure d'amyle.}} + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + 2HO.$$

Il en est tout autrement dans le cas qui nous occupe : quelle que soit celle des deux méthodes synthétiques indiquées que l'on emploie pour produire la glycérine amylchlorhydrique, l'élément chlorhydrique et l'élément amylique restent en présence sans se modifier mutuellement, même à une température très-élevée. La glycérine amyl-

chlorhydrique bout en effet sans décomposition à 235 degrés et peut être maintenue à cette température en vases clos pendant douze heures et plus, sans qu'il se forme du chlorure d'amyle.

Enfin ces éthers fournissent une méthode générale de préparation des composés glycériques à 2 équivalents d'alcools différents, composés encore inconnus dont je n'ai cru nécessaire d'obtenir qu'un terme, les autres se formant nécessairement dans des conditions identiques. Ils résultent de l'action d'un alcool sodé sur les premiers :

$$\underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}} + C^4H^5NaO^2 = \underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})(C^4H^5)O^6}_{\text{Ethylamylglycérine.}} + NaCl.$$

Les éthers glycériques à 2 équivalents du même alcool n'en sont qu'un cas particulier; mais, comme on le verra plus loin, il est avantageux de suivre une marche un peu différente pour leur préparation.

On ne retrouve plus chez les composés éthérés du glycide à 2 équivalents d'hydracides cette aptitude que possèdent ceux de la première série de s'unir directement à l'eau, aux acides et aux alcools. Cette fixation ne paraît s'effectuer que très-lentement à une température plus ou moins élevée; aussi se prêtent-ils peu aux formations synthétiques. Mais on rencontre chez eux un caractère spécial qu'ils partagent pourtant avec les corps appartenant à la famille des éthylènes chlorés et bromés. Comme eux ils sont susceptibles de se combiner avec 2 équivalents de brome en donnant des corps métamères avec les bromures de propylène chlorés ou bromés. Ainsi :

$$\underbrace{C^6H^4Br^2}_{\text{Glycide dibromhydrique}} + 2Br = \underbrace{C^6H^4Br^2, Br^2}_{\text{Dibromure.}},$$

métamère avec le bromure de propylène bibromé.

Les dibromures, C^6H^4ClBr, Br^2, et $C^6H^4Cl^2, Br^2$, ont été obtenus d'une manière analogue.

La différence que je viens de signaler dans l'aptitude que possèdent les deux séries d'éthers du glycide à s'unir aux acides et aux alcools se dessine nettement dans l'action que ces deux classes de corps exercent sur les solutions alcooliques des alcalis ou sur les alcools sodés. Avec les premiers, il se produit un éther dialcoolique de la glycérine, provenant sans doute de la combinaison de 1 équivalent d'alcool (*) avec l'éther alcoolique du glycide qui doit d'abord prendre naissance, de sorte qu'il y aurait dans la réaction deux périodes représentées par les équations :

$$\underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + C^4H^5NaO^2 = \underbrace{C^6H^5(C^4H^5)O^4}_{\text{Éthylglycide.}} + NaCl,$$

$$\underbrace{C^6H^5(C^4H^5)O^4}_{\text{Éthylglycide.}} + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^6H^6(C^4H^5)^2O^6}_{\text{Diéthylglycérine.}}.$$

Mais vient-on à faire agir sur ce même alcool sodé le glycide dichlorhydrique, les choses se passent tout autrement, et l'on n'a plus pour résultat final un éther glycérique, mais bien un éther du glycide,

$$\underbrace{C^6H^4Cl^2}_{\text{Glycide dichlorhydrique.}} + C^4H^5NaO^2 = \underbrace{C^6H^4(C^4H^5)ClO^2}_{\text{Glycide éthylchlorhydrique.}} + NaCl,$$

lequel se décompose à son tour sous l'influence d'un excès d'alcool sodé, pourvu que le contact soit suffisamment long, et paraît donner du diéthylglycide :

$$C^6H^4(C^4H^5)ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^6H^4(C^4H^5)^2O^4.$$

(*) On sait en effet que dans les alcools sodés il y a toujours un grand excès d'alcool non altéré.

Les considérations qui précèdent me paraissent caractériser suffisamment le double but de ces recherches, savoir : les conditions dans lesquelles se forment les éthers du glycide, et les moyens qu'ils offrent de faire la synthèse des éthers glycériques. Je vais maintenant aborder l'étude individuelle des divers composés nouveaux que j'ai obtenus, et décrire leur préparation, ainsi que leurs principales propriétés.

Glycide chlorhydrique (*).

Ce corps résulte de l'action de la potasse caustique sur la glycérine dichlorhydrique :

$$\underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Glycérine dichlorhydrique}} - HCl = C^6H^5ClO^2.$$

Ce mode de dédoublement est tout à fait analogue à celui qu'éprouve la liqueur des Hollandais dans les mêmes conditions :

$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Chlorure d'éthylène.}} - HCl = \underbrace{C^4H^3Cl}_{\text{Éthylène chloré.}},$$

à cette différence près que, tandis que la première transformation s'effectue sous l'influence des alcalis en solution aqueuse, la seconde ne se produit que sous l'influence de ces mêmes alcalis en solution alcoolique.

Le glycide chlorhydrique servant à la préparation de pres-

(*) Il est identique à l'épichlorhydrine de M. Berthelot, obtenue soit par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux ou liquide sur la glycérine chauffée à 100 degrés, soit par l'action du perchlorure de phosphore sur la glycérine dichlorhydrique. Les véritables conditions de sa formation n'étaient pas alors connues, et ce n'était qu'un produit accidentel, dû au contact de la solution de potasse employée à laver les réactions des produits précités, avec la glycérine dichlorhydrique qui s'y trouvait. Les faibles quantités obtenues expliquent pourquoi l'étude n'a pu en être faite et pourquoi son point d'ébullition n'est indiqué qu'approximativement.

que tous les composés dont l'étude fait l'objet de cette thèse, il m'a semblé utile, avant d'aller plus loin, de donner quelques détails sur la marche qu'il est convenable de suivre lorsqu'on veut se procurer, en notable quantité, la glycérine dichlorhydrique au moyen de laquelle on l'obtient.

Le meilleur procédé consiste à saturer d'acide chlorhydrique gazeux un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable maintenu à la température de 100 degrés (*).

La glycérine du commerce est parfaitement propre à cet usage; il n'est nullement nécessaire de la débarrasser des acides gras qu'elle contient encore, par la saponification au moyen de l'oxyde de plomb. Il suffit de l'évaporer à feu nu jusqu'à ce que le thermomètre marque 170 degrés environ : à ce moment, elle a perdu sensiblement toute son eau, et peut être regardée comme anhydre. On la mélange avec un volume d'acide acétique cristallisable un peu plus faible que le sien (4 volumes acide acétique pour 5 volumes glycérine), et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. L'acide se dissout en développant une quantité de chaleur suffisante pour dispenser de placer le mélange dans l'eau bouillante, au moins pendant la première moitié de l'opération; mais il est nécessaire que la saturation s'achève à la température de 100 degrés. Quand elle est terminée, ce qui exige des quantités considérables d'acide chlorhydrique, on constate que le volume du liquide a augmenté d'un peu plus d'un tiers. Dans une opération exécutée sur 3 kilogrammes de glycérine, il a fallu décomposer par l'acide sulfurique de 9 à 10 kilogrammes de sel marin. Il est bon que le courant passe pendant deux ou trois jours, parce que la transformation de la glycérine en son éther dichlorhydrique exige un certain temps pour s'effectuer d'une manière à peu près complète. Au reste, pour peu qu'on

(*) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII.

opère sur des quantités un peu considérables, il est difficile de ne pas satisfaire forcément à cette condition, à cause des masses d'acide chlorhydrique qu'on est obligé de produire.

Le liquide est ensuite soumis à la distillation; il commence à bouillir vers 115 degrés, en donnant lieu à de violents soubresauts que la présence de petits morceaux de charbon ou de verre concassé ne permet pas d'éviter complétement. La moitié du liquide environ passe à cette température; c'est de l'acide acétique entraînant de l'acide chlorhydrique et de l'eau provenant de la réaction de l'hydracide sur la glycérine. A partir de ce moment, le point d'ébullition monte, lentement d'abord, puis de plus en plus vite, jusque vers 180 ou 185 degrés. A la température de 140 degrés, on change de récipient et on recueille ce qui passe jusqu'à 180 degrés. Ce produit contient, en effet, beaucoup de glycérine dichlorhydrique mélangée d'acide acétique. Pour enlever celui-ci, on lave avec du carbonate de soude, et on sépare l'huile insoluble qui reste pour la réunir au produit principal. Quant à tout ce qui a distillé avant 140 degrés, on le met à part pour le faire servir à une nouvelle opération, s'il y a lieu.

La plus grande partie de la glycérine dichlorhydrique passe à la distillation de 180 à 220 degrés. Elle est mélangée avec une quantité considérable de glycérine acétodichlorhydrique bouillant à 205 degrés, et un peu de glycérine acétochlorhydrique bouillant vers 250 degrés. Si on veut l'isoler, on est obligé de soumettre le produit (180-220 degrés) à un système de distillations fractionnées systématiques, qui doivent être extrêmement nombreuses si l'on veut arriver à obtenir un point d'ébullition sensiblement constant. Encore est-il impossible d'avoir un produit pur, car lorsqu'on le distille, le thermomètre s'élève toujours de quelques degrés vers la fin de l'opération.

La purification de la glycérine dichlorhydrique par le système des distillations fractionnées étant extrêmement

longue et pénible, j'ai dû chercher si pour la préparation du glycide chlorhydrique, on ne pouvait pas s'en dispenser. La question était de savoir si la présence de l'éther $C^6H^5(C^4H^3O^2)ClO^2$ ne venait pas compliquer le phénomène en donnant, par l'action de la potasse, des produits différents du glycide chlorhydrique et dont il eût fallu ensuite le séparer.

Pour cela j'ai agité avec une solution aqueuse concentrée de potasse de la glycérine acétodichlorhydrique pure; elle n'est attaquée que lentement et donne de l'acétate de potasse, du chlorure de potassium et du glycide chlorhydrique. Ce dédoublement s'explique d'une manière fort simple en remarquant que l'éther triacide dont nous parlons peut être regardé comme l'éther acétique de la glycérine dichlorhydrique. Or on sait que la potasse aqueuse dédouble lentement les éthers à oxacides en mettant l'alcool en liberté :

$$\underbrace{C^4H^5(C^4H^3O^2)O^2}_{\text{Ether acétique.}} + KO,HO = C^4H^6O^2 + \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}}.$$

Dans le cas qui nous occupe, les choses se passent probablement de même; la potasse commence par enlever l'acide acétique en donnant de la glycérine dichlorhydrique :

$$\underbrace{C^6H^5(C^4H^3O^2)Cl^2O^2}_{\text{Glycérine acétodichlorhydrique.}} + KO,HO = C^6H^6Cl^2O^2 + KO,C^4H^3O^3.$$

Puis à son tour celle-ci est dédoublée :

$$C^6H^6Cl^2O^2 + KO,HO = C^6H^5ClO^2 + KCl + 2HO.$$

Avec la potasse solide concassée, la décomposition, qui s'opère lentement avec la solution aqueuse de l'alcali, s'exécute avec facilité en donnant naissance aux mêmes produits.

On le voit, la présence de l'éther triacide ne doit pas

compliquer de produits étrangers la réaction de la potasse aqueuse sur la glycérine dichlorhydrique $C^6H^6Cl^2O^2$; la purification de celle-ci devenant dès lors inutile, toutes les distillations fractionnées qui avaient pour but de l'isoler se trouvent supprimées, et l'on opère sur le produit brut (180-220 degrés).

Ce produit est très-abondant; il me suffira de citer un exemple : 1500 grammes de glycérine en ont formé environ de 1100 à 1200 grammes. C'est lui qu'on soumet directement à l'action de la potasse aqueuse.

Il est convenable d'employer 350 grammes environ de potasse pour 500 centimètres cubes du produit. On dissout l'alcali dans la plus petite quantité d'eau possible et on verse la solution encore tiède par petites portions et en ayant soin d'agiter chaque fois. Le mélange s'échauffe beaucoup et il se dépose du chlorure de potassium. Quand la température s'est suffisamment abaissée, on ajoute une nouvelle quantité de la solution alcaline, on agite, on laisse refroidir et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne reste plus de potasse. On laisse reposer pendant une heure ou deux, on décante l'huile mobile, qui surnage, et on la soumet à la distillation, soit dans cet état, soit après l'avoir desséchée.

On recueille à part ce qui passe avant 165 degrés; cette portion très-abondante est formée en grande partie par du glycide chlorhydrique, qu'il suffit ensuite de soumettre à quelques distillations fractionnées pour l'avoir à l'état de pureté. Son point d'ébullition étant 118-119 degrés, tandis que les huiles qui se trouvent mélangées avec lui ne bouillent qu'à des températures beaucoup plus élevées, ces distillations ne sont pas nombreuses. On recueille ce qui passe avant 140 degrés (α), et qui représente les trois quarts à peu près du produit total; puis ce qui passe de 140 à 160 degrés (β). Quoiqu'il reste encore un peu de glycide chlorhydrique dans le résidu, il ne serait pas avantageux

de l'exploiter dans cet état : il vaut mieux le joindre à celui de la première distillation (γ).

Le produit (α) distillé une ou deux fois se résout presque en totalité en un liquide bouillant à 118-119 degrés. On peut aussi en retirer une certaine quantité du produit (β).

Si l'on soumet le résidu (γ) à l'action de la potasse et qu'on suive identiquement la même marche que précédemment, on parvient à isoler une nouvelle proportion de glycide chlorhydrique. Dans une opération exécutée sur 1500 grammes de glycérine du commerce concentrée à 170 degrés, on a obtenu environ 450 grammes de produit sensiblement pur; d'autres préparations ont fourni des résultats analogues.

La présence de la glycérine acétodichlorhydrique

$$C^6 H^5 (C^4 H^3 O^2) Cl^2 O^2$$

dans le produit brut (180-220 degrés) paraît concourir, dans une certaine mesure, à augmenter le rendement. Si l'on analyse le sel qui provient de l'action de la potasse sur ce liquide débarrassé d'acide acétique libre, comme cela a lieu, par exemple, lorsqu'on exploite le résidu de la première opération, on y trouve des quantités notables d'acétate de potasse. L'éther acétodichlorhydrique, qui seul ne se décompose que très-lentement par le contact des alcalis, même en solution très-concentrée, semble ici obéir à une sorte d'entraînement dû au dédoublement de la glycérine dichlorhydrique.

Quant au rôle que joue l'acide acétique dans la préparation de ce dernier corps, il est à peu près inexplicable; c'est un de ces phénomènes si fréquents en chimie et qui sont désignés sous le nom de *phénomènes de contact*. Ce qu'il y a de certain, c'est que si on le supprime, on n'obtient qu'une quantité de produit qui est bien inférieure à celle qui se forme en sa présence. J'ai fait passer en

effet, pendant trois jours, un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans 500 grammes environ de glycérine maintenue à la température de 100 degrés. Après avoir étendu d'eau, saturé avec du carbonate de potasse, agité avec de l'éther, puis distillé cet éther, j'ai obtenu un mélange de glycérines chlorhydrique et dichlorhydrique dans lequel ces deux éthers figuraient à peu près pour la même quantité. Par des distillations fractionnées, j'ai pu isoler environ une trentaine de grammes seulement de chacun de ces deux corps.

Le glycide chlorhydrique est un liquide mobile, plus lourd que l'eau, d'une odeur éthérée agréable qui offre beaucoup d'analogie avec celle du chloroforme. Sa saveur est d'abord sucrée, puis brûlante et poivrée. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse, qui est colorée en vert sur les bords. Sa densité est 1,194 à 11 degrés. Il bout à 118-119 degrés d'une manière constante sous la pression ordinaire. Il est à peu près insoluble dans l'eau, mais il en dissout pourtant une petite quantité dont on ne peut le débarrasser qu'assez difficilement d'une manière complète en le desséchant sur du chlorure de calcium fondu. Aussi, lorsqu'on le distille, les premières gouttes du produit ainsi séché sont-elles toujours laiteuses ; en même temps, on remarque que le point d'ébullition est déprimé de 2 ou 3 degrés. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},254$ de substance ont donné 0,360 d'acide carbonique et 0,124 d'eau.

II. $0^{gr},484$ ont donné 0,187 de chlore.

En centièmes :

Expérience.		Calcul.	
C.....	38,6	C	38,9
H.....	5,4	H.....	5,4
Cl.....	38,6	Cl.....	38,4

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^6 H^5 Cl O^2.$$

Elle est confirmée par la densité de vapeur déterminée par l'expérience :

Excès de poids du ballon.....	0,321
Température du bain.....	240°
Température de la balance....	11°
Pression.....	$0^m,760$
Volume du ballon.....	330^{cc}
Air restant.....	$\frac{1}{2}^{cc}$

On en déduit, en négligeant la petite quantité d'air qui reste, le nombre 3,21, qui coïncide sensiblement avec celui 3,19, que l'on déduit de la formule

$$C^6 H^5 Cl O^2 = 4 \text{ vol.}$$

Il a de nombreux métamères : 1° le chlorhydrate d'acroléine de M. Geuther; 2° l'acétone monochlorée, qui a de plus même point d'ébullition que lui (117 degrés) (Riche); 3° le chlorure propionique.

L'acide sulfurique concentré se combine avec lui avec une violence telle, que le mélange serait infailliblement projeté hors du vase où l'on opère, si l'on n'avait soin de faire arriver l'acide goutte à goutte. L'éther s'échauffe beaucoup et devient visqueux sans qu'il se dégage d'acide chlorhydrique, pourvu qu'on ait soin de refroidir. Il se produit sans doute un acide copulé analogue à l'acide sulfovinique.

Saturé par le carbonate de baryte ou la baryte, il donne un sel qui se détruit en donnant du chlorure de baryum.

Le chlorure de zinc s'échauffe beaucoup au contact du glycide chlorhydrique : si l'on n'a pas soin de refroidir le vase où se trouvent les deux corps, il ne tarde pas à se dégager de l'acide chlorhydrique, et la masse se charbonne; mais si on refroidit, on prévient cette décomposition, et les deux corps se combinent purement et simplement.

Chauffé à 100 degrés en vases clos avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il se transforme en une masse solide blanche, gommeuse, qui adhère au tube où s'est effectuée la réaction et qu'elle remplit. Cette substance est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. On la lave à l'eau bouillante, puis à l'eau froide pendant longtemps, pour lui enlever le chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle retient, et dont on ne peut la débarrasser que difficilement d'une manière complète. Chauffée sur une lame de platine, elle se décompose à une température très-élevée, en donnant un résidu abondant et boursouflé de charbon. Si on la chauffe avec de la potasse caustique, elle se détruit en dégageant de l'ammoniaque. L'ensemble de ces propriétés semble démontrer que c'est un corps appartenant à la classe des amides. En effet, l'analyse a donné :

$0^{gr},414$ de substance ont formé 0,350 de chlorure d'argent.

$0^{gr},250$ ont formé 0,395 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

En centièmes :

C.....	43,1
H.....	7,5
Cl.....	20,9
Az.....	

La formule

$$C^{12}H^{17}ClAzO^{4}$$

exige :

C.	43,5
H.	7,2
Cl.	21,4
Az.	

Sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$2\,(C^6H^5ClO^2) + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + C^{12}H^{12}ClAzO^4.$$

C'est donc l'analogue de l'hémibromhydramide

$$C^{12}H^{12}BrAzO^4,$$

qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur la glycérine dibromhydrique (Berthelot).

Avec l'ammoniaque aqueuse, la réaction est toute différente. Agité à froid avec elle, le glycide chlorhydrique s'épaissit et disparaît totalement au bout de quelques jours. La liqueur sirupeuse, saturée par l'acide chlorhydrique et évaporée, laisse déposer du chlorhydrate d'ammoniaque et retient un sel incristallisable. La potasse extrêmement concentrée en sépare une base gommeuse rougeâtre qu'une addition d'eau fait disparaître.

Les réactions du glycide chlorhydrique véritablement dignes d'attention, tant à cause de leur netteté qu'à cause des formations synthétiques qu'elles permettent de réaliser, sont celles qu'il offre vis-à-vis des acides, des alcools, de l'eau, des chlorures et bromures de phosphore, et enfin des alcools sodés. Ce sont elles dont je vais m'occuper maintenant en commençant par l'action des acides.

Action des hydracides. — Synthèse des éthers glycériques à 2 équivalents d'hydracides.

Le glycide chlorhydrique, $C^6H^5ClO^2$, se combine directement aux hydracides avec un dégagement de chaleur comparable à celui qu'on observe dans les combinaisons des

acides et des bases énergiques. Cette aptitude, que partagent ses homologues les composés $C^6H^5BrO^2$, $C^6H^5IO^2$, se rencontre assez rarement chez les substances organiques dépourvues d'azote. Il n'y a guère que certains aldéhydes, et notamment l'acroléine, qui jouissent de cette singulière propriété (*) :

$$\underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + HCl = \underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Chlorhydrate d'acroléine.}}.$$

Sous ce rapport, les éthers du glycide dont nous parlons se rapprochent des aldéhydes à la famille desquels pourtant ils n'appartiennent pas, car ils sont dénués de la propriété caractéristique de s'unir aux bisulfites alcalins.

Les hydrogènes carbonés alcooliques (éthylène, propylène, etc.) s'unissent bien aussi directement aux hydracides (Berthelot), mais cette union ne s'effectue que lentement et avec le concours d'une température de 100 degrés.

Lorsqu'on agite le glycide chlorhydrique avec de l'acide hydrochlorique fumant, le mélange s'échauffe, et si l'on a eu soin de marquer la surface de séparation des deux liquides avant l'agitation, on constate qu'après, le volume du liquide inférieur a augmenté d'une quantité notable en même temps que sa consistance est devenue oléagineuse. On sépare cette couche inférieure et on la soumet à la distillation après l'avoir lavée avec une dissolution de carbonate de soude pour la débarrasser de son acide libre, puis séchée sur du chlorure de calcium. Le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 180 degrés, où il se fixe. Le liquide qui passe à cette température stationnaire est de la glycérine dichlorhydrique pure, et c'est même là le moyen le plus sûr de l'avoir dans cet état. Le glycide chlorhydrique a donc régénéré, par combinaison directe, le corps d'où il dérive par une réaction exactement inverse.

(*) Geuther, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 1.

L'action de l'acide bromhydrique est plus violente que la précédente. Le dégagement de chaleur est tel, que si l'on n'a pas soin de verser l'acide par petites portions, surtout au début, le mélange est projeté hors du vase. Le glycide chlorhydrique augmente de volume en se colorant en rouge. On sépare l'huile de l'excès d'acide bromhydrique qui surnage, on la lave avec du carbonate de soude, qui lui enlève son acide libre et la petite quantité de brome qui le colorait; enfin on la sèche et on la distille. La température monte rapidement jusqu'à 197 degrés, où elle reste stationnaire; ce n'est que tout à fait vers la fin de l'opération qu'elle s'élève de 2 à 3 degrés. Le liquide obtenu est de la glycérine chlorhydrobromhydrique à l'état de pureté. Sa formation se représente par l'équation :

$$\underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + BrH = \underbrace{C^6H^6ClBrO^2}_{\text{Glycérine chlorhydrobromhydrique.}}.$$

Ce corps est incolore, huileux, d'une odeur faible analogue à celle de la glycérine dichlorhydrique. Il est insoluble ou plutôt très-peu soluble dans l'eau; réciproquement, celle-ci peut en dissoudre une certaine quantité. Sa densité est 1,740 à 12 degrés. Il brûle difficilement, avec une flamme fuligineuse colorée en vert sur les bords, en donnant des acides chlorhydrique et bromhydrique. Il bout à 197 degrés sous la pression ordinaire.

Une dissolution aqueuse concentrée de potasse caustique lui enlève 1 équivalent d'acide bromhydrique et met du glycide chlorhydrique en liberté.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

1. $0^{gr},337$ de substance ont donné 0,258 d'acide carbonique et 0,109 d'eau.

En centièmes :

C.....	20,8
H.....	3,6

II. $0^{gr},296$ de substance ont donné 0,560 de mélange de chlorure et bromure d'argent.

III. $0^{gr},470$ de ce mélange traités par le chlore ont donné 0,407 de chlorure d'argent.

D'où l'on déduit :

Cl.....	20,5
Br.....	45,5

Ces nombres concordent avec la formule

$$C^6H^6ClBrO^2,$$

qui exige :

Expérience.		Théorie.	
C.....	20,8	C.....	20,75
H.....	3,6	H.....	3,46
Cl.....	20,5	Cl.....	20,45
Br.....	45,5	Br.....	46,10

L'acide iodhydrique fumant agit sur le glycide chlorhydrique avec une énergie extrême. Chaque goutte de l'acide produit un sifflement, et le liquide s'échauffe à un tel point, qu'il est indispensable de placer le vase où l'on opère dans l'eau froide. Il se forme par suite de la réaction une huile lourde et fortement colorée par de l'iode. Elle est agitée d'abord avec une solution de carbonate de soude qui la décolore en partie, puis avec de la potasse aqueuse étendue qui achève la décoloration. On la sépare au moyen d'une pipette et on la dessèche sur le chlorure de calcium.

Si on soumet le liquide ainsi obtenu à la distillation, le thermomètre s'élève jusque vers 215 degrés, et la liqueur,

qui s'était d'abord colorée légèrement, se décolore d'une manière à peu près complète. A cette température, l'éther commence à distiller, et il se décompose alors partiellement en émettant des vapeurs d'iode qui colorent très-fortement le liquide condensé. Le point d'ébullition reste stationnaire à 226 degrés environ. Ce n'est que vers la fin de l'opération qu'on le voit s'élever à 228-229 degrés : ce qui fait déjà pressentir que le corps ne se décompose qu'en petite proportion, fait qui est mis hors de doute par l'analyse du produit distillé.

Le moyen le plus simple de le décolorer est de mettre une trace de phosphore dans le flacon qui le contient et qu'il faut tenir à l'abri de la lumière. Au bout de deux ou trois jours, l'éther est devenu parfaitement incolore. On peut encore l'agiter avec une dissolution très-étendue de potasse, puis le dessécher sur du chlorure de calcium fondu ; mais, outre qu'on n'obtient jamais une décoloration complète, on s'expose à en décomposer une petite quantité.

L'éther chlorhydriodhydrique de la glycérine est un liquide incolore, oléagineux, presque sans odeur. Exposé à la lumière, il prend une coloration due à de l'iode mis en liberté. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est 2,06 à la température de 10 degrés. Il bout à 226 degrés sous la pression ordinaire ; c'est, je crois, le premier exemple d'un composé iodhydrique volatil sans décomposition sensible à une température aussi élevée. Il brûle avec une extrême difficulté en donnant des vapeurs d'iode.

L'analyse a donné :

I. $0^{gr},3905$ de substance ont fourni 0,235 d'acide carbonique et 0,093 d'eau.

II. $0^{gr},315$ ont donné 0,541 de mélange de chlorure et d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},487$ de ce mélange traités par le chlore ont perdu de leur poids 0,116.

Ces résultats conduisent à la formule

$$C^6 H^6 ClIO^2.$$

Expérience.		Calcul.	
C.....	16,4	C.....	16,3
H.....	2,7	H.....	2,7
Cl.....	16,5	Cl.....	16,1
I.....	56,8	I.....	57,6

C'est le premier composé éthéré normal formé par la glycérine et l'acide iodhydrique. On sait, en effet, que l'iodhydrine de M. Berthelot ne rentre dans aucune des trois séries générales d'éthers glycériques. Elle peut être considérée soit comme le résultat de l'union de 2 équivalents de glycérine avec 1 équivalent d'acide iodhydrique avec une élimination anormale de 8 équivalents d'eau :

$$2\,C^6H^8O^6 + IH - 8\,HO = \underbrace{C^{12}H^9IO^4}_{\text{Iodhydrine.}},$$

soit comme un éther formé par le glycide, $C^6H^6O^4$, et son éther iodhydrique fonctionnant comme alcool monoatomique :

$$C^6H^6O^4 + C^6H^5IO^2 - 2\,HO = C^{12}H^9IO^4.$$

Agité avec une solution aqueuse concentrée de potasse, il perd son acide iodhydrique en mettant du glycide chlorhydrique en liberté. Mais si on le chauffe pendant longtemps à 100 degrés avec une dissolution étendue de cet alcali, la décomposition est plus complète, et l'on trouve dans le tube où s'est effectuée la réaction, du chlorure et de l'iodure de potassium et de la glycérine. Ces produits ne sont toutefois que le résultat final d'une série de réactions intermédiaires qu'il est aisé de pressentir. La potasse doit donner d'abord de l'iodure de potassium et du glycide chlorhydrique :

$$C^6H^6ClIO^2 + KO,\ HO = C^6H^5ClO^2 + KI + 2\,HO$$

Celui-ci fixe ensuite 2 équivalents d'eau et se transforme en glycérine chlorhydrique :

$$C^6H^5ClO^2 + 2\,HO = C^6H^7ClO^4,$$

laquelle enfin est décomposée par la potasse en chlorure de potassium et glycérine :

$$C^6H^7ClO^4 + KO,\ HO = KCl + C^6H^8O^6.$$

Tout ceci s'applique évidemment aux homologues de la glycérine chlorhydriodhydrique, c'est-à-dire aux éthers glycériques à 2 équivalents d'hydracides.

Glycides bromhydrique et iodhydrique. — Ethers bromhydriodhydrique et di-iodhydrique de la glycérine.

Le glycide bromhydrique, $C^6H^5BrO^2$, se forme dans les mêmes conditions que son homologue chlorhydrique. Il résulte de l'action des alcalis sur la glycérine dibromhydrique. Il a été obtenu déjà par M. Berthelot comme produit accidentel dans la préparation de ce dernier corps. Aussi me bornerai-je à dire quelques mots de la méthode nouvelle, qui permet de l'avoir en grande quantité.

On prend la glycérine dibromhydrique brute (*) et on l'agite avec une solution aqueuse concentrée de potasse qu'on ne verse que par petites fractions. L'eau ajoutée au magma, qui est le résultat de la réaction, dissout le bromure de potassium formé et sépare un liquide lourd qu'on enlève au moyen d'une pipette. Il suffit de le soumettre à

(*) Lorsqu'on distille du protobromure de phosphore avec de la glycérine, jusqu'à ce que la masse commence à se carboniser, on trouve dans le récipient où on fait condenser les produits deux couches liquides, l'une aqueuse, l'autre très-dense et insoluble dans l'eau. Le tout exhale une forte odeur d'acroléine (Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII). C'est cette couche inférieure, principalement formée de glycérine dibromhydrique, qu'on soumet à l'action des alcalis.

quelques distillations, après l'avoir lavé et séché, pour en retirer un liquide bouillant de 138 à 140 degrés, qui forme plus de la moitié du produit primitif. Ce liquide est le glycide bromhydrique, $C^6H^5BrO^2$ (épibromhydrine).

L'acide chlorhydrique fumant se combine avec lui avec dégagement de chaleur. Si on sépare le liquide oléagineux qui occupe la partie inférieure du vase et qu'on le distille après l'avoir lavé et séché, on constate qu'il bout à 197 degrés, c'est-à-dire à la même température que l'éther, $C^6H^6ClBrO^2$, qui résulte de l'union de l'acide bromhydrique avec le glycide chlorhydrique. Il a aussi même composition.

Il était intéressant d'examiner si ces deux corps obtenus par deux synthèses différentes étaient identiques ou isomères. Étant tous les deux dénués du pouvoir rotatoire, il n'était possible de décider la question que par une méthode purement chimique. Le mode d'action qu'exerce la potasse sur ces sortes d'éthers est ici un réactif précieux. S'il y a simplement isomérie, l'alcali doit donner du bromure de potassium et du glycide chlorhydrique dans un cas, du chlorure de potassium et du glycide bromhydrique dans l'autre. Or l'expérience apprend qu'il n'en est point ainsi : c'est toujours du bromure de potassium et du glycide chlorhydrique qui sont mis en liberté. Et comme, en définitive, le corps $C^6H^6ClBrO^2$ est de la glycérine, $C^6H^8O^6$, dans laquelle HCl et HBr se sont successivement substitués à 4 équivalents d'eau, on conclut des faits qui précèdent que l'ordre dans lequel s'effectuent les substitutions n'exerce aucune influence sur l'état moléculaire du produit résultant. Cette loi est générale pour les composés glycériques, et nous aurons occasion, par la suite, d'en citer de nouveaux exemples.

L'acide iodhydrique fumant se combine avec le glycide bromhydrique en dégageant beaucoup de chaleur ; il se dépose une huile pesante fortement colorée par de l'iode. Si

on essaye de la distiller, la température s'élève jusqu'à 210 degrés, où elle reste à peu près stationnaire; mais il passe des torrents d'iode, en même temps que le résidu s'épaissit de plus en plus. Ce corps n'est donc pas volatil, comme on doit s'y attendre, si on remarque d'une part que les composés bromhydriques sont beaucoup moins stables que leurs homologues chlorhydriques et possèdent un point d'ébullition plus élevé, et d'autre part que l'éther chlorhydriodhydrique bout à 226 degrés en éprouvant un commencement de décomposition.

Pour purifier la glycérine bromhydriodhydrique, on l'agite avec une dissolution très-étendue de potasse, qui lui enlève aussi son acide libre et la décolore, ce que ne peut faire le carbonate de soude. C'est un liquide lourd, insoluble dans l'eau, d'une consistance très-oléagineuse. D = 2,28 à 12 degrés,

L'analyse a donné :

I. $0^{gr},438$ de substance ont fourni 0,238 d'acide carbonique et 0,103 d'eau

Ce qui fait en centièmes :

Expérience.		Théorie.	
C.....	14,5	C	13,6
H.....	2,6	H.....	2,3

II. $0^{gr},416$ de substance ont donné 0,660 de mélange de bromure et d'iodure d'argent.

Le formule exige $0^{gr},664$.

Ces résultats, qui s'éloignent notablement des nombres exigés par la formule

$$C^6H^6BrIO^2,$$

s'expliquent en admettant que la solution de potasse avec laquelle on avait lavé le produit, en avait décomposé une petite quantité, malgré son état de dilution, en donnant du glycide bromhydrique, $C^6H^5BrO^2$.

Glycide iodhydrique.

On ne peut songer à se procurer cet éther par la méthode qui fournit ses homologues chlorhydrique et bromhydrique, car la glycérine di-iodhydrique ne se forme ni par l'action de l'acide iodhydrique ni par celle de l'iodure de phosphore sur la glycérine. Quant aux éthers chlorhydriodhydrique et bromhydriodhydrique, on a déjà vu qu'ils perdent précisément leur acide iodhydrique en présence des alcalis.

Pour l'obtenir, on chauffe à 100 degrés en vases clos pendant deux ou trois jours du glycide chlorhydrique, $C^6H^5ClO^2$, et de l'iodure de potassium bien desséchés. L'eau ajoutée au produit de la réaction dissout le chlorure de potassium formé, ainsi que l'excès d'iodure de potassium, et laisse un liquide plus lourd qu'elle et qui est légèrement coloré en jaune rougeâtre par de l'iode. Ce liquide est séparé et distillé. On recueille à part, 1° ce qui passe avant 155 à 160 degrés, 2° ce qui passe de 160 à 180 ou 185 degrés. En général à ce moment apparaissent des vapeurs violettes d'iode, et l'on sent l'odeur spéciale du propylène iodé. Il suffit de rectifier deux ou trois fois le produit (160-180 degrés) pour obtenir un liquide passant en totalité à 167 degrés. C'est le glycide iodhydrique.

Il est indispensable pour le succès de l'opération de dessécher avec le plus grand soin l'iodure de potassium, et l'éther sur lequel on le fait agir. Sans cette précaution on n'obtient que peu ou point de produit.

Soit que le corps $C^6H^5IO^2$ déjà formé s'unisse à 2 équivalents d'eau, soit que le glycide chlorhydrique $C^6H^5ClO^2$ fixe d'abord 2HO pour donner ensuite par double décomposition de la glycérine iodhydrique $C^6H^7IO^4$, c'est toujours ce dernier qui paraît prendre naissance. Quelque soin qu'on mette à éviter la présence de l'eau, il est difficile d'y parvenir d'une manière complète, de sorte qu'il y a tou-

jours un peu de glycérine iodhydrique dans le produit de la réaction; c'est cet éther qui vers 185 degrés se décompose en donnant de l'iode et du propylène iodé (?).

Le glycide iodhydrique est un liquide mobile, d'une odeur éthérée et légèrement alliacée, insoluble dans l'eau. Sa densité est 2,03 à la température de 13 degrés. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il est inflammable et brûle en donnant d'abondantes vapeurs violettes d'iode. Comme tous les éthers iodhydriques, il se colore à la lumière.

L'analyse donne des résultats qui conduisent à la formule

$$C^6H^5IO^2.$$

I. 0,271 de substance ont donné 0,192 d'acide carbonique et 0,070 d'eau.

II. 0,298 ont donné 0,383 d'iodure d'argent.

En centièmes :

	Expérience.		Calcul.
C.....	19,3	C.....	19,5
H.....	2,8	H.....	2,7
I.....	69,4	I.....	69,0

Il s'unit directement avec l'acide chlorhydrique, et donne le même éther que celui qu'on obtient par IH et $C^6H^5ClO^2$. Avec l'acide bromhydrique il donne la glycérine bromhydriodhydrique.

L'acide iodhydrique se combine avec lui et forme un liquide visqueux lourd et fortement coloré par de l'iode. Quoi qu'il n'ait pas été analysé, il n'est pas douteux, après ce qui précède, que ce ne soit la glycérine di-iodhydrique, $C^6H^6I^2O^2$.

ÉTHERS DU GLYCIDE A 2 ÉQUIVALENTS D'HYDRACIDES.

Glycide dichlorhydrique, $C^6H^4Cl^2$.

Le procédé ordinaire de préparation des éthers à hydracides ne s'applique pas à ceux-ci; soumet-on le glycide chlorhydrique, par exemple, à l'action du perchlorure de phosphore, ce n'est point le composé, $C^6H^4Cl^2$, qui prend naissance, mais bien la glycérine trichlorhydrique, $C^6H^5Cl^3$. La réaction qui se passe est la suivante :

$$\underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + PCl^5 = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Glycérine trichlorhydrique.}} + \underbrace{PCl^3O^2}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}}.$$

Elle est extrêmement vive et exige qu'on ne fasse arriver l'éther que par petites portions sur le perchlorure de phosphore. Quand tout celui-ci est dissous, on distille. Tout passe sensiblement à la distillation, sans qu'il se dégage aucun gaz. Le produit débarrassé de l'oxychlorure de phosphore qu'il contient, par un lavage à l'eau froide, puis avec une solution alcaline, est de la glycérine trichlorhydrique, qu'on emploie dans cet état pour la préparation du glycide dichlorhydrique.

Comme on le voit, le perchlorure de phosphore n'exerce pas ici son genre d'action ordinaire; au lieu de remplacer HO^2 par Cl en donnant du chloroxyde de phosphore et 1 équivalent d'acide chlorhydrique libre, ce dernier, au lieu de se dégager, se fixe au moment même où il prend naissance.

Ces faits peuvent s'interpréter aisément si l'on étend à l'éther dichlorhydrique du glycide la propriété que possède son éther monochlorhydrique de s'unir directement aux hydracides. Quoique cette fixation ne s'opère pas d'une manière directe, du moins à la température ordinaire, comme

nous aurons occasion de le démontrer plus loin, on conçoit cependant qu'elle puisse avoir lieu quand ces deux corps se trouvent en présence à l'état naissant. S'il en est ainsi, il doit y avoir dans la glycérine trichlorhydrique 1 équivalent d'acide chlorhydrique de disponible, et susceptible d'être éliminé par les alcalis. C'est en effet ce que l'expérience confirme ; seulement au lieu de s'effectuer sous l'action d'une solution aqueuse de potasse, cette élimination ne peut se faire que par les alcalis caustiques à l'état solide.

Si l'on met dans une cornue de la glycérine trichlorhydrique et de la potasse solide concassée, et qu'on chauffe légèrement, une réaction très-vive ne tarde pas à se manifester en développant une quantité de chaleur qui suffit pour la terminer en quelques instants ; la potasse se boursoufle en se transformant en chlorure de potassium, et on trouve dans le récipient où s'effectue la condensation, deux couches : l'une supérieure, qui est de l'eau, l'autre inférieure, qu'on sépare. On l'agite avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, pour lui enlever la petite quantité de glycide chlorhydrique qu'il contient. En la soumettant à la distillation, il est facile d'isoler un liquide bouillant à 101-102 degrés, et qui est l'éther dichlorhydrique du glycide.

C'est un liquide (*) très-mobile, d'une odeur éthérée très-pénétrante et légèrement alliacée. Il brûle très-difficilement avec une flamme fuligineuse et colorée en vert. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther en toutes proportions. Sa densité est 1,21 à la température de 20 degrés.

(*) Dans l'action du perchlorure de phosphore sur la glycérine dichlorhydrique, M. Berthelot a isolé une petite quantité d'un corps, $C^6H^4Cl^2$ (épidichlorhydrine), qui bout à 120 degrés. Malgré la différence considérable des points d'ébullition, son identité avec celui que je décris est probable.

Son analyse conduit à la formule

$$C^6H^4Cl^2,$$

comme cela résulte des nombres suivants :

I. 0,308 de substance ont donné 0,798 de chlorure d'argent.

II. 0,267 ont donné 0,306 d'acide carbonique et 0,088 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Calcul.
C.....	32,2	C.....	32,4
H.....	3,7	H.....	3,6
Cl	64,0	Cl.....	64,0

Il est métamère avec le propylène bichloré de M. Cahours, et avec le chlorure d'acroléine, $C^6H^4Cl^2$, bouillant à 84 degrés, et de densité 1,17, obtenu récemment par M. Geuther avec le perchlorure de phosphore et l'acroléine.

Il paraît se décomposer lentement lorsqu'il est exposé à la lumière, car celle-ci lui donne une légère coloration jaunâtre. Il se décompose aussi en partie à la distillation.

Les hydracides ne se combinent pas avec lui à la température ordinaire, mais à 100 degrés la fixation se fait lentement, et il se produit un éther glycérique. Il ne s'unit dans les mêmes conditions ni à l'eau ni aux alcools.

L'action qu'exercent sur lui et ses homologues le brome et les alcools sodés, sera étudiée plus loin.

On peut, dans la préparation de la glycérine trichlorhydrique, au moyen de laquelle on obtient ce corps, substituer le protochlorure de phosphore PCl^3 au perchlorure. Lorsque la moitié environ du liquide a passé, le résidu change brusquement de couleur, en même temps qu'une odeur alliacée pénétrante, due à un produit phosphoré, se développe. En le dissolvant dans la potasse et ajoutant de

l'acide chlorhydrique, il se précipite un acide visqueux qui décompose les carbonates avec effervescence, et qui forme avec la baryte un sel cristallisé.

Cet acide est probablement analogue à l'acide éthylphosphoreux.

La glycérine dichlorhydrique, $C^6H^6Cl^2O^2$, peut être enfin substituée au corps $C^6H^5ClO^2$, ce qui fournit quatre procédés différents pour la préparation de l'éther trichlorhydrique de la glycérine.

Glycide chlorhydrobromhydrique, C^6H^4ClBr.

Le perbromure de phosphore exerce sur le corps $C^6H^5ClO^2$ le même genre d'action que le perchlorure. Si l'opération est bien conduite, presque tout passe à la distillation, et il reste dans la cornue un résidu volumineux, mais léger, de charbon. Le produit condensé, débarrassé de son oxybromure de phosphore par l'eau froide, passe presque en totalité à 202-203 degrés. C'est de la glycérine dibromhydrochlorhydrique.

Ce corps est insoluble dans l'eau, d'une odeur analogue à celle de la glycérine trichlorhydrique. Sa densité est 2,085 à 9 degrés. Sa composition correspond à la formule

$$C^6H^5ClBr^2.$$

Il paraît identique à la chlorhydrodibromhydrine de M. Berthelot.

Une solution aqueuse même concentrée et chaude de potasse ne l'attaque pas; mais si on projette dans ce liquide de la potasse caustique concassée, et qu'on chauffe légèrement, une réaction violente se manifeste et s'accomplit dans quelques instants. Il distille de l'eau et un liquide qui va former au-dessous d'elle une couche distincte. Dans la cornue on trouve du bromure de potassium et un corps solide jau-

nâtre, insoluble dans tous les réactifs, et qui accompagne constamment l'action des chlorures et bromures de phosphore sur les éthers de la glycérine à 3 équivalents d'hydracides.

On élève cette couche inférieure et on l'agite avec de l'acide sulfurique étendu de $\frac{1}{2}$ volume d'eau, puis on la distille. Il est aisé d'en retirer un corps bouillant à 126-127 degrés, qui est l'éther chlorhydrobromhydrique du glycide.

Ce composé est un liquide incolore lorsqu'on le maintient à l'abri de la lumière, qui lui communique une teinte jaunâtre. Il possède une odeur éthérée et pénétrante légèrement alliacée. Il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble. D = 1,69 à 14 degrés. Il est inflammable et brûle avec une flamme très-fuligineuse. Il bout à 126 degrés, mais en se décomposant partiellement, car il jaunit, et quand la moitié environ a passé, le point d'ébullition s'élève, d'abord lentement, puis de plus en plus vite jusque vers 180 à 190 degrés.

Son analyse a donné les résultats suivants :

I. 0,252 de substance ont donné 0,214 d'acide carbonique et 0,059 d'eau.

II. 0,317 de substance ont fourni 0,672 de chlorure et bromure d'argent.

La formule exige $0^{gr},675$.

III. 0,381 de substance ont donné 0,808 de chlorure et bromure d'argent.

La formule exige $0^{gr},812$.

IV. 0,685 de ce mélange ont donné, par le chlore, 0,593 de chlorure d'argent.

D'où :

	Expérience.		Calcul.
C.....	23,1	C.....	23,1
H.....	2,6	H.....	2,6
Cl.....	22,7	Cl.....	22,8
Br.....	51,1	Br.....	51,4

Chauffé à 100 degrés avec de l'eau pendant deux jours, il n'a pas paru s'altérer sensiblement.

Le sodium ne l'attaque pas à froid ; mais si on chauffe en ayant soin de faire refluer les vapeurs condensées sur le sodium, il se forme du bromure de potassium, et le liquide distillé possède une odeur alliacée pénétrante qui se rapproche de celle de l'allyle. Si on le met en contact avec de l'iode, et qu'on enlève celui-ci par une solution alcaline, il reste un corps blanc qu'on peut faire cristalliser dans l'éther bouillant, ou mieux dans l'éther iodhydrique ordinaire. Il ne se dégage aucun gaz pendant la réaction qui se fait au reste assez mal et ne m'a donné qu'une quantité insuffisante de produit pour en faire une analyse. C'est peut-être de l'iodure d'allyle chloré qui prendrait naissance de la manière suivante :

$$\underbrace{C^6H^4ClBr}_{\text{Glycide chlorhydrobromhydrique.}} + Na = C^6H^4Cl + NaBr.$$

Glycide dibromhydrique, $C^6H^4Br^2$.

Ce corps résulte, comme les deux précédents, de l'action de la potasse en morceaux sur la glycérine tribromhydrique :

$$C^6H^4Br^2 = C^6H^5Br^3 - HBr.$$

Dans cette réaction il se forme en outre un peu d'acroléine. Si l'on soumet à la distillation l'huile lourde que l'on

trouve dans le récipient après l'avoir séchée, il est facile de constater un point fixe aux environs de 152 degrés. Ce qui passe avant 156 degrés forme près des trois quarts du produit. Il suffit de distiller cette portion pour avoir le glycide dibrombydrique à l'état de pureté.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, d'une odeur alliacée très-prononcée. Sa densité est 2,06 à la température de 11 degrés. Il bout à 151-152 degrés sous la pression ordinaire, mais il se décompose en partie et prend une teinte jaune-rougeâtre qu'il acquiert également sous l'influence de la lumière. Sa composition est représentée par la formule

$$C^6H^4Br^2,$$

comme le prouvent les nombres suivants :

I. $0^{gr},3735$ de substance ont donné 0,244 d'acide carbonique et 8,069 d'eau.

II. $0^{gr},245$ ont fourni 0,4575 de bromure d'argent.

En centièmes :

Expérience.		Calcul.	
C.....	17,8	C.....	18,0
H.....	2,0	H.....	2,0
Br.....	79,6	Br.....	80,0

Il est métamère : 1° avec le propylène bibromé bouillant à 120 degrés (Cahours); 2° avec l'éther propylbromhydrique bromé.

Il a été impossible de se procurer un composé iodhydrique appartenant au même type que les trois corps précédents. Si l'on soumet le glycide chlorhydrique à l'action de l'iodure de phosphore, il est bien attaqué, mais le composé iodhydrique de la glycérine, qui prend probablement naissance, se décompose, et l'on n'obtient que de l'iode et du

propylène iodé. On trouve dans la cornue un abondant résidu noir et poisseux.

En résumé, les éthers de cette seconde série sont des corps assez peu stables et chez qui on ne retrouve plus cette faculté de combinaison directe que nous avons constatée chez ceux de la première. Ils sont métamères avec les propylènes bichloré, chlorobromé et bibromé, dont ils diffèrent par leurs points d'ébullition très-notablement supérieurs (*), par leurs densités, et enfin par la propriété qu'ils possèdent de se dédoubler lentement à 100 degrés sous l'action d'une dissolution étendue de potasse en glycérine et en chlorure et bromure de potassium. Ils s'en rapprochent par la propriété qu'ils ont de fixer 2 équivalents de brome sans perte d'hydrogène; on sait, en effet, que cette propriété appartient aux dérivés bromés et chlorés du propylène, et en général des carbures d'hydrogène connus sous le nom de carbures alcooliques.

Lorsqu'on verse goutte à goutte du brome dans du glycide dichlorhydrique, chaque goutte de brome disparaît en produisant un sifflement et sans qu'il se dégage aucune trace d'acide bromhydrique. On s'arrête quand le liquide commence à prendre une légère coloration rougeâtre. Le corps $C^6H^4Cl^2$ s'est transformé en un liquide lourd, d'une odeur analogue à celle des bromures d'éthylène chlorés et bromés. Si on le distille, le thermomètre monte rapidement vers 220-221 degrés, où il se fixe.

C'est un liquide lourd, insoluble dans l'eau, d'une densité de 2,10 à 13 degrés. Sa composition est représentée par la formule

$$C^6H^4Cl^2Br^2,$$

(*) Ainsi le glycide dibromhydrique bout à 151 degrés, tandis que le propylène bibromé bout à 120 degrés. Sa densité est 2,06, tandis que celle du second est 1,95.

comme cela résulte des nombres suivants :

I. $0^{gr},380$ de substance ont donné 0,185 d'acide carbonique et 0,058 d'eau.

D'où :

C.....	13,2
H.....	1,7

La formule exige :

C.....	13,3
H.....	1,5

II. $0^{gr},230$ ont donné 0,559 de mélange de chlorure et bromure d'argent.

La formule exige 0,562.

Le brome agit sur le glycide chlorhydrobromydrique comme sur le précédent : il le transforme en un liquide insoluble dans l'eau, d'une densité de 2,39 à la température de 14 degrés. Il bout vers 238 degrés en donnant quelques fumées d'acide bromhydrique. Sa composition est représentée par la formule

$$C^6 H^4 Cl Br^3.$$

I. $0^{gr},3305$ de substance ont donné 0,139 d'acide carbonique et 0,043 d'eau.

En centièmes :

Expérience.		Calcul.	
C.....	11,2	C.....	11,4
H.....	1,4	H.....	1,3

II. $0^{gr},3495$ ont fourni 0,476 de mélange de chlorure et bromure d'argent.

La formule exige 0,478.

Avec le glycide dibromhydrique on obtient le composé

$C^6H^4Br^4$, métamère avec le bromure de propylène bromé. Tandis que celui-ci bout à 226 degrés, le premier distille vers 250-252 degrés en donnant des fumées d'acide bromhydrique, ce qui indique qu'il éprouve un commencement de décomposition. Sa densité est 2,64. Les résultats de l'analyse du produit distillé s'accordent avec la formule

$$C^6H^4Br^4.$$

I. $0^{gr},3835$ de substance ont donné 0,143 d'acide carbonique et 0,042 d'eau.

II. $0^{gr},256$ de matière ont fourni 0,538 de bromure d'argent.

En centièmes :

Expérience.		Calcul.	
C.....	10,1	C.....	10
H.....	1,2	H.....	1,1
Br.....	89,4	Br.....	89,9

La métamérie des éthers à 2 équivalents d'hydracides du glycide avec les dérivés chlorés et bromés du propylène se poursuit dans leurs bromures. Les points d'ébullition offrent une différence qui est à peu de chose près la même que celle des composés métamères qui les ont engendrés, à en juger du moins par ce qui se passe pour les termes que l'on connaît.

Ainsi :

		Différence.
Le glycide dibromydrique bout à ...	151°	31°
Le propylène bibromé bout à.....	120°	
Le dibromure du premier bout à	252°	26°
Celui du second à.....	226°	

Le parallélisme se poursuivrait probablement jusqu'au bout, mais les bromures de propylène bichloré et chlorobromé sont inconnus.

De même les densités, qui sont un peu plus grandes dans les éthers du glycide, le sont aussi dans leurs bromures.

Glycide dibromhydrique...	D = 2,06
Propylène bibromé.....	D = 1,95
Dibromure du premier....	D = 2,64
Dibromure du second.....	D = 2,47

Outre l'action du brome, j'ai étudié celle qu'exerce l'ammoniaque en solution alcoolique. Si on mélange le glycide dibromhydrique avec de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool, on voit au bout de quelque temps se former des cristaux de bromhydrate d'ammoniaque; mais pour que l'action soit complète et s'effectue rapidement, il faut placer ce mélange en tube clos et le soumettre pendant quelques heures à l'action d'une température de 100 degrés. On trouve alors le tube rempli de cristaux de bromure d'ammonium. Le contenu du tube est jeté dans une capsule et chauffé au bain-marie pour chasser l'excès d'alcool. L'eau ajoutée au résidu dissout le sel et laisse une huile insoluble. On la traite par l'acide chlorhydrique qui la dissout presque totalement et on précipite la solution par la potasse, qui met en liberté des gouttelettes plus denses que l'eau, mais qui ne s'agglomèrent en un liquide qu'au bout d'un certain temps. Cette base forme avec l'acide chlorhydrique un sel incristallisable qui, avec le bichlorure de platine, donne un sel double peu soluble dans l'alcool. Ce chloroplatinate chauffé se décompose en se boursouflant beaucoup et en donnant une masse poreuse considérable de charbon. Soumis à l'analyse, il a donné des résultats qui concordent assez bien avec la formule :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{array}\right\} Az, HCl + PCl^2.$$

I. $0^{gr},202$ chloroplatinate ont fourni 0,054 de platine métallique.

II. $0^{gr},113$ de sel de platine ont fourni 0,023 de platine.

III. $0^{gr},267$ ont donné 0,153 CO^2 et 0,060 d'eau.

En centièmes :

	Expérience. I	Expérience. II		Calcul.
C.....	15,8	»	C.....	15,6
H.....	1,9	»	H.....	2,2
P.....	20,7	20,4	P.....	21,4

Comme la dibromallylammoniaque (*) dont elle offre la composition, elle précipite les sels de mercure en blanc et le précipité devient rouge par l'ébullition. L'identité peut donc être regardée comme suffisamment établie.

Sa formation s'explique par l'équation :

$$\underbrace{2\,(C^6H^4Br^2)}_{\text{Glycide dibromhydrique.}} + 3\,AzH^3 = \left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\} Az + 2\,(AzH^4Br).$$

Si l'on remarque d'une part que M. Simpson l'a obtenue par l'ammoniaque et le tribromure d'allyle,

$$\underbrace{C^6H^5Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} + AzH^3 = C^6H^4Br^2 + AzH^4Br,$$

$$2\,(C^6H^4Br^2) + 3\,AzH^3 = \left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\} Az + 2\,(AzH^4Br),$$

et d'autre part que la glycérine tribromhydrique, $C^6H^5Br^3$, de M. Berthelot, métamère du tribromure d'allyle, donne cette base dans les mêmes conditions, comme

(*) Simpson, *Répertoire de Chimie*, t. I, p. 73.

cela résulte d'une expérience directe que j'ai effectuée à ce sujet, on peut regarder le glycide dibromhydrique, $C^6H^4Br^2$, comme un terme intermédiaire servant de lien à ces deux composés.

L'éther dichlorhydrique du glycide, $C^6H^4Cl^2$, donnerait probablement avec l'ammoniaque la dichlorallylamine,

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^4Cl \\ C^6H^4Cl \\ H \end{array}\right\} Az;$$

mais ce corps n'a pas été préparé.

Revenons maintenant aux éthers de la première série et aux phénomènes de combinaison directe qu'ils présentent et qui n'ont été étudiés que dans le cas où les corps réagissants étaient les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Ces phénomènes s'étendent aux oxacides, à l'eau et aux alcools; mais, au lieu de s'effectuer comme les précédents au simple contact, ils exigent l'intervention d'une température plus ou moins élevée. Avant d'aborder l'étude des combinaisons mixtes auxquelles ces derniers donnent naissance, disons quelques mots de l'action des oxacides et de l'eau, et signalons les composés glycériques qui résultent de cette fixation.

Action des oxacides. — Synthèse des éthers glycériques à 1 *équivalent d'hydracide et* 1 *équivalent d'oxacide.*

Je prendrai pour exemple l'action de l'acide acétique. Si on mélange volumes égaux de ce corps et de glycide chlorhydrique dans un tube qu'on ferme à la lampe et qu'on maintient ensuite à 100 degrés pendant quelques heures, on constate que le liquide est devenu oléagineux. On peut aisément en retirer par la distillation une quantité assez considérable d'un produit bouillant vers 250 degrés. C'est de la glycérine acétochlorhydrique, signalée déjà comme

produit secondaire de l'action du chlorure acétique sur la glycérine (Berthelot).

Il est bon de ne pas dépasser la température de 100 degrés, car à 200 degrés, par exemple, on obtient un mélange noir et poisseux ne contenant presque plus de produit.

En substituant les autres acides à l'acide acétique, on se procurerait probablement des éthers mixtes analogues au précédent; plusieurs d'entre eux ont déjà été décrits : aussi n'ai-je pas poussé plus loin mes expériences dans ce sens. J'ai voulu seulement indiquer une méthode générale qui permet d'en réaliser facilement la formation.

Action de l'eau. — Synthèse des éthers glycériques à 1 équivalent d'hydracide.

De même que l'oxyde d'éthylène, le corps $C^6H^5ClO^2$ fixe 2 équivalents d'eau et donne naissance à de la glycérine chlorhydrique :

$$C^6H^5ClO^2 + 2\,HO = C^6H^7ClO^4.$$

Cette réaction fournit le meilleur moyen d'obtenir ce dernier corps. Pour l'effectuer, on place ensemble dans un matras d'essayeur 1 volume de glycide chlorhydrique et $\frac{1}{2}$ volume d'eau, et on le place pendant 36 heures dans un bain d'eau bouillante après l'avoir fermé à la lampe. Au bout de ce temps, les deux couches ont disparu et sont remplacées par un liquide homogène, oléagineux, neutre au papier de tournesol, qui est un mélange complexe d'eau, de glycide chlorhydrique non altéré, de glycérines dichlohydrique et monochlorhydrique et de glycérine. Malgré la complication apparente d'un pareil mélange, il est assez aisé d'en séparer le corps $C^6H^7ClO^4$ qui domine et représente le sens général de la réaction. Si on distille le liquide avec précaution, car l'ébullition se fait très-irrégu-

lièrement et avec soubresauts tant que l'eau n'a pas été chassée, l'eau et le glycide chlorhydrique passent d'abord, étant les plus volatils. De 190 à 220 degrés on recueille un mélange de glycérines dichlorhydrique et monochlorhydrique, qu'on peut séparer par une ou deux distillations. Le produit qui passe de 220 à 240 degrés est en grande partie formé de glycérine chlorhydrique. Enfin dans le résidu on trouve une certaine quantité de glycérine mélangée d'un produit chloré soluble dans l'éther.

La formation simultanée de la glycérine et de son éther dichlorhydrique peut jusqu'à un certain point s'expliquer par l'action qu'exerce l'eau sur les éthers de cet alcool triatomique. On sait qu'elle les résout avec le concours du temps et d'une température suffisamment élevée en leurs éléments; en d'autres termes, qu'elle les saponifie comme les bases elles-mêmes. On conçoit donc qu'en sa présence la glycérine chlorhydrique déjà formée se décompose partiellement en glycérine d'une part et acide chlorhydrique de l'autre, lequel, trouvant le corps $C^6H^5ClO^2$, s'y combine :

$$C^6H^7ClO^4 + 2\,HO = C^6H^8O^6 + HCl,$$

$$C^6H^5ClO^2 + HCl = C^6H^6Cl^2O^2.$$

Cette réaction secondaire qui accompagne la production de la glycérine chlorhydrique, et qui est d'autant plus marquée qu'on opère à une température plus élevée, peut encore se représenter par l'équation unique :

$$2\,(C^6H^5ClO^2) + 4\,HO = C^6H^6Cl^2O^2 + C^6H^8O^6.$$

Quelle que soit celle de ces deux interprétations que l'on adopte, la méthode indiquée donne un rendement satisfaisant qui atteint près de la moitié en poids du glycide chlorhydrique employé. Elle s'applique à la préparation de la glycérine dibromhydrique.

Éthers monoalcooliques du glycide et éthers glycériques mixtes à 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'hydracide.

La combinaison directe des alcools avec le glycide chlorhydrique, $C^6H^5ClO^2$ et ses homologues ne s'effectue plus comme pour les hydracides à la température ordinaire, ni même à 100 degrés, comme pour les oxacides et pour l'eau; elle exige pour se produire un contact de plusieurs heures en vases clos à une température de 200 degrés environ. De même que dans la synthèse précédente, elle est toujours accompagnée d'une réaction secondaire donnant naissance à deux produits dont l'abondance relative dépend essentiellement de la nature de l'alcool réagissant.

Prenons pour exemple le glycide chlorhydrique et l'hydrate d'amyle. Ils s'unissent directement et donnent l'éther amylchlorhydrique de la glycérine :

$$C^6H^5ClO^2 + C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4.$$

Mais en même temps il se forme de la glycérine dichlorhydrique et de la diamylglycérine :

$$2(C^6H^5ClO^2) + 2(C^{10}H^{12}O^2) = \underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Glycérine dichlorhydrique.}} + \underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})^2O^6}_{\text{Diamylglycérine.}}.$$

Seulement dans ce cas ces deux derniers produits ne sont pas très-abondants, tandis qu'ils le deviennent beaucoup plus si l'on substitue l'alcool du vin à l'hydrate d'amyle.

L'intérêt théorique que présente l'existence de cette nouvelle catégorie d'éthers mixtes a été signalé ailleurs. Je ne rappellerai que leur mode de dédoublement par les alcalis aqueux qui, en leur enlevant 1 équivalent d'hydracide non éliminable dans le corps primitif, les transforment en

éthers monoalcooliques du glycide :

$$\underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4}_{\text{Amylglycide.}}.$$

$$\underbrace{C^6H^6(C^4H^5)ClO^4}_{\text{Glycérine éthylchlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^6H^5(H^4H^5)O^4}_{\text{Éthylglycide.}}.$$

Ceux-ci à leur tour fixent comme leurs homologues ($C^6H^5ClO^2$) 1 équivalent d'hydracide au simple contact et régénèrent le même éther glycérique mixte obtenu par la première méthode synthétique :

$$C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4 + HCl = C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4.$$

Ici se présente une observation analogue à celle qui a été faite à propos des composés glycériques à deux hydracides. La glycérine amylchlorhydrique obtenue par la seconde méthode est en définitive de la glycérine qu'on a combinée d'abord avec l'alcool amylique, puis avec l'acide chlorhydrique avec élimination de 4 atomes d'eau, tandis que par la première l'ordre des combinaisons est exactement inverse. Cet ordre est donc absolument sans influence sur l'état moléculaire du produit final.

Amylglycide et glycérine chlorhydramylique.

Lorsqu'on chauffe en vases clos à 220 degrés pendant dix à douze heures un mélange à volumes égaux de glycide chlorhydrique et d'huile de pommes de terre, on constate à l'ouverture du tube qu'il ne s'est dégagé aucun gaz et que le volume du liquide a très-notablement diminué. Sa consistance est devenue beaucoup plus oléagineuse et il a acquis une légère coloration jaune. Il commence à bouillir vers 140 degrés : de l'alcool amylique mêlé de glycol chlorhydrique passent d'abord à la distillation ; vers 190 degrés

apparaissent de nouvelles stries huileuses dues à de la glycérine dichlorhydrique. Le thermomètre continue à monter jusque vers 275 à 280 degrés, époque où on arrête l'opération ; il ne reste alors qu'une petite quantité de liquide dans la cornue.

Si l'on suit attentivement la marche du thermomètre, on remarque que, quoiqu'il n'y ait pas de point fixe, une proportion très-notable du produit passe de 215 à 250 degrés. En réunissant à part cette portion et en la soumettant à quelques distillations, on en retire un liquide bouillant vers 235 degrés et qui est la glycérine amylchlorhydrique ; pourtant il vaut mieux, pour l'avoir à l'état de pureté, combiner directement l'acide chlorhydrique avec l'amylglycide.

Pour se procurer celui-ci, on prend tout ce qui passe de 225 à 260 degrés dans la préparation précédente et on l'agite avec une solution bouillante et concentrée de potasse caustique en excès. Il se forme beaucoup de chlorure de potassium et une huile mobile d'une odeur aromatique suave. On ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorure de potassium, et on décante l'huile qu'on distille. On rejette ce qui passe avant 180 degrés et qui est formé d'eau et d'un peu de glycide chlorhydrique provenant de la petite quantité de glycérine dichlorhydrique qui se trouvait dans le produit. Ce qui passe de 180 à 220 degrés est mis à part ; une ou deux distillations de ce liquide suffisent pour avoir un produit bouillant à 188 degrés d'une manière constante. On reconnaît qu'il est pur, lorsqu'en brûlant il ne précipite plus le nitrate d'argent.

L'amylglycide est un liquide mobile plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Sa densité est 0,90 à la température de 20 degrés. Il est inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante. Il possède une odeur aromatique tout à fait analogue, si elle n'est identique, à celle que possède le coing parvenu à l'état de maturité. Cette odeur est particulièrement suave lorsqu'elle est un peu délayée.

L'analyse conduit à des résultats qui concordent avec la formule

$$C^6 H^5 (C^{10} H^{11}) O^4.$$

$0^{gr},222$ de substance ont donné $0^{gr},538$ d'acide carbonique et $0^{gr},224$ d'eau.

En centièmes :

			Calcul.
C.....	66,1	C.....	66,6
H.....	11,2	H.....	11,1

Si on l'agite avec de l'acide chlorhydrique fumant, le mélange s'échauffe beaucoup, l'odeur caractéristique de l'éther disparaît pour faire place à une odeur amylique toute différente qui se rapproche beaucoup de celle de la diamylglycérine, $C^6 H^6 (C^{10} H^{11})^2 O^6$. En même temps de mobile qu'il était, le liquide devient huileux. Distillé, presque tout passe vers 235 degrés.

La glycérine amylchlorhydrique est un liquide huileux insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique, brûlant facilement avec une flamme fuligineuse verte sur les bords. D = 1,0 à la température 20 degrés.

I. $0^{gr},231$ de substance ont fourni $0^{gr},450$ d'acide carbonique et $0^{gr},196$ d'eau.

II. $0^{gr},270$ ont donné $0^{gr},212$ de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expérience.		Calcul.
C.....	53,1	C.....	53,2
H.....	9,4	H.....	9,2
Cl.....	19,4	Cl.....	19,6

L'acide chlorhydrique peut être remplacé par ses homologues les acides bromhydrique et iodhydrique; avec ce dernier en particulier l'action est très-violente et transforme l'amylglycide en un liquide beaucoup plus lourd que

l'eau et légèrement coloré par de l'iode. On le lave avec une solution de carbonate de soude, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on lui enlève sa coloration par une trace de phosphore. Il se décompose à la distillation. Comme tous les éthers iodhydriques, il se colore à la lumière. Son odeur est vireuse et désagréable. Il brûle en donnant d'épaisses vapeurs d'iode mélangées de noir de fumée. Sa composition correspond à la formule

$$C^6 H^6 (C^{10} H^{11}) I O^4.$$

On s'est contenté pour l'établir d'un dosage d'iode.

L'amylglycide se combine avec l'eau lorsqu'on le chauffe avec elle à 200 degrés pendant quelques heures.

Les deux liquides étant employés à volumes égaux, à l'ouverture du tube on trouve deux couches : l'une supérieure, oléagineuse, d'un volume bien supérieur à celui de l'amylglycide employé ; l'autre inférieure, beaucoup moins considérable. La couche supérieure est une dissolution d'amyglycérine dans de l'eau ; elle est agitée avec une solution de carbonate de potasse qui lui enlève celle-ci, puis distillée. Une seule rectification suffit pour obtenir un liquide bouillant à 260-262 degrés, dont la quantité est à peu de chose près celle qu'indique la théorie.

Ce liquide est incolore, sirupeux, mais moins que la glycérine. Il est soluble dans l'eau ; si on le mélange avec elle, il la dissout tant que la proportion d'eau ne dépasse pas deux fois son volume ; une plus grande quantité d'eau trouble d'abord la solution, puis en sépare une couche huileuse d'amylglycérine. Il est soluble en toutes proportions dans l'éther, qui l'enlève à l'eau. Il brûle avec une flamme éclairante. Sa densité est 0,98 à 20 degrés. Il contient :

Expérience.		Calcul.	
C.....	59,1	C.....	59,2
H.....	11,3	H.....	11,11

Ces nombres sont déduits de l'analyse :

$0^{gr},219$ de substance ont fourni 0,475 d'acide carbonique et 0,227 d'eau.

Il se forme par la fixation de 2 HO sur l'amylglycide :

$$C^6 H^5 (C^{10} H^{11}) O^4 + 2 HO = \underbrace{C^6 H^7 (C^{10} H^{11}) O^6}_{\text{Amylglycérine.}}.$$

Éthylglycide et glycérine éthylchlorhydrique.

Ces deux corps offrent entre eux les mêmes relations que l'amylglycide et la glycérine amylchlorhydrique ; mais tandis que ceux-ci peuvent s'obtenir aisément à l'état de pureté, il est impossible de débarrasser complétement les seconds des composés chlorés qui s'y trouvent mélangés.

Un mélange à volumes égaux de glycide chlorhydrique et d'alcool absolu chauffé en vases clos à 180 degrés pendant dix heures se transforme en un liquide huileux d'une odeur poivrée dont le volume n'est tout au plus que les $\frac{5}{6}$ du volume primitif. Si on le soumet à la distillation, la majeure partie se résout en un corps bouillant à 188-189 degrés.

Malgré sa température d'ébullition constante, ce n'est pas un produit pur ; c'est un mélange de trois liquides, glycérine dichlorhydrique, glycérine éthylchlorydrique et diéthylglycérine, dont les points d'ébullition sont extrêmement rapprochés (180, 188 et 193 degrés). La réaction secondaire est ici beaucoup plus sensible que par l'hydrate d'amyle et, vu les points d'ébullition presque identiques des trois liquides, il est impossible d'en dégager le produit principal par le système des distillations fractionnées. L'analyse de ce produit impur conduit en effet à des nombres variables et éloignés de ceux qu'exige la formule

$$C^6 H^6 (C^4 H^5) Cl O^4.$$

Si on le soumet à l'action de la potasse en solution concentrée et chaude, il est décomposé; du chlorure de potassium se dépose, et l'odeur poivrée disparaît pour faire place à une odeur éthérée due à un nouveau liquide mobile, qui surnage l'excès de dissolution alcaline. Cette couche supérieure est décantée, puis distillée : on en retire aisément un liquide bouillant vers 126-130 degrés.

C'est de l'éthylglycide retenant de grandes quantités de glycide chlorhydrique provenant du dédoublement par la potasse de la glycérine dichlorhydrique mélangée à l'éther mixte $C^6H^6(C^4H^5)ClO^4$. Leurs points d'ébullition, 119 et 128 degrés, ne permettent pas de les séparer d'une manière complète. Il m'a été impossible, au moyen d'une solution alcoolique de potasse, de le purifier suffisamment pour que les résultats de l'analyse fussent d'accord avec la composition qu'on déduit de la formule $C^6H^5(C^4H^5)O^4$. Mais d'après son origine et ses réactions il ne peut exister aucun doute sur sa constitution.

C'est un liquide mobile, d'une odeur éthérée agréable mais faible, soluble dans 4 à 5 fois son volume d'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, qui se trouble en se refroidissant. Il brûle avec une flamme peu éclairante. Le chlorure de calcium le sépare de sa dissolution aqueuse. Sa densité est à très-peu de chose près celle de l'eau. Il bout vers 128-129 degrés sous la pression ordinaire.

Il s'unit directement aux hydracides avec dégagement de chaleur; avec l'acide chlorhydrique en particulier il donne la glycérine éthylchlorhydrique bouillant à 188 degrés.

Cet éther est un liquide huileux d'une odeur poivrée et piquante, surtout à chaud, offrant la plus grande analogie avec celle de la diéthylglycérine. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble, quoique en petite proportion, dans l'acide chlorhydrique, d'où le carbonate de soude le précipite. Il

est inflammable et brûle avec la flamme verte des corps chlorés.

Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent avec l'éthylglycide deux nouveaux éthers mixtes,

$$C^6 H^6 (C^4 H^5) Br O^4, \quad C^6 H^6 (C^4 H^5) I O^4,$$

dont on s'est borné à constater la formation.

Éthers glycériques à 2 équivalents d'alcools.

Nous venons de voir les alcalis en solution aqueuse enlever aux éthers glycériques à 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide, ce dernier équivalent et produire un éther du glycide. Il n'en est plus de même si l'on emploie les alcools sodés; dans ce cas, l'alcool intervient dans la réaction et il se forme un éther glycérique où l'on trouve deux alcools différents, si celui de l'éther réagissant diffère, bien entendu, de celui qui contient le métal.

On s'est borné à préparer un de ces éthers mixtes, l'éthylamylglycérine, qui peut servir de type aux composés de cette espèce :

$$\underbrace{C^6 H^6 (C^{10} H^{11}) Cl O^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}} + C^4 H^5 O, K O = \underbrace{C^6 H^6 (C^{10} H^{11}) (C^4 H^5) O^6}_{\text{Ethylamylglycérine.}} + K Cl.$$

Pour l'obtenir il suffit de verser la glycérine amylchlorhydrique dans de l'éthylate de soude. Le mélange s'échauffe, une double décomposition s'opère qui produit l'éther mixte et du chlorure de sodium. L'eau en sépare un liquide qui vient surnager et qui est un mélange du composé et d'alcool. Une seule distillation suffit pour en retirer l'éthylamylglycérine.

C'est un liquide plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. D = 0,92 à la température ordinaire. Il brûle avec une flamme éclairante. Son odeur, assez agréable,

rappelle à la fois celles de la diéthylglycérine et de la diamylglycérine.

Il bout à 238-240 degrés. Voici les résultats de son analyse :

$0^{gr}263$, de substance ont donné $0^{gr},607$ d'acide carbonique $0^{gr},277$ d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Calcul.
C.....	62,7	C.....	63,1
H.....	11,7	H.....	11,6

Le même composé prend naissance par l'action de la glycérine éthylchlorhydrique sur l'amylate de soude.

Les éthers glycériques à 2 équivalents du même alcool se présentent ici comme cas particulier et peuvent s'obtenir par la méthode générale que je viens d'indiquer; mais il est plus avantageux de se les procurer par l'action des alcools sodés, soit sur les éthers glycériques à 2 équivalents d'hydracides, soit sur les éthers du glycide à 1 équivalent d'hydracide.

Diamylglycérine.

L'action qu'exerce la glycérine dichlorhydrique sur l'alcool amylique sodé est très-vive. Quand elle est terminée, on ajoute de l'eau qui sépare une couche huileuse surnageant la dissolution de chlorure de sodium. Cette couche, séparée et distillée, donne un produit abondant qui passe entre 275 et 290 degrés. Une ou deux rectifications suffisent pour en extraire un liquide bouillant à 272-274 degrés. C'est la diamylglycérine.

Ce corps est huileux, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Malgré son point d'ébullition élevé (274 de-

grés), il possède une odeur très-forte. Sa densité est D = 0,907 à 9 degrés. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. La potasse ne l'attaque pas. Chauffé en vases clos à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure d'amyle. Sa composition

$$C^6 H^6 (C^{10} H^{11})^2 O^6$$

se déduit de l'analyse suivante :

$0^{gr},221$ de substance ont donné $0^{gr},238$ d'eau et $0^{gr},543$ d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C.....	67,0	C.....	67,2
H.....	12,0	H.....	12,1

Sa production peut s'expliquer de la manière suivante :

$$\underbrace{C^6 H^6 Cl^2 O^2} + 2\,(C^{10} H^{11} Na\, O^2) = 2\, Na\, Cl + \underbrace{C^6 H^6 (C^{10} H^{11})^2 O^6}_{\text{Diamylglycérine.}}.$$

Seulement cette équation ne représente que les relations qui unissent les corps mis en présence avec ceux qui résultent de leur action mutuelle. Ce que nous avons vu plus haut tend à établir que la transformation finale est le résultat de deux réactions successives :

$$C^6 H^6 Cl^2 O^2 + C^{10} H^{11} Na\, O^2 = \underbrace{C^6 H^6 (C^{10} H^{11}) Cl\, O^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}} + Na\, Cl,$$

$$C^6 H^6 (C^{10} H^{11}) Cl\, O^4 + C^{10} H^{11} Na\, O^2 = \underbrace{C^6 H^6 (C^{10} H^{11})^2 O^6}_{\text{Diamylglycérine.}} + Na\, Cl.$$

En substituant l'alcool vinique sodé à l'amylate de soude, il se produit, en vertu d'une action analogue, de la diéthylglycérine découverte par M. Berthelot, qui l'a obtenue en

faisant réagir en vase clos le bromure d'éthyle sur un mélange de glycérine et de potasse. En ayant eu à ma disposition d'assez grandes quantités, car le rendement que donne la méthode générale que je viens de décrire ne s'éloigne pas de celui qu'indique la théorie, j'en ai déterminé la densité de vapeur.

Excès de poids du ballon	$0^{gr},746$
Température du bain	270°
Température de la balance	10°
Pression	$0^{m},758$
Volume du ballon.	340^{cc}
Air restant.	1^{cc}

On en déduit en négligeant la petite quantité d'air qui reste, $D = 5,22$. La formule exige $5,14$.

En agissant sur les alcools sodés, le glycide chlorhydrique donne précisément les mêmes produits que la glycérine dichlorhydrique. Au premier abord il semble qu'il doit se former un éther alcoolique du glycide :

$$\underbrace{C^6 H^5 Cl O^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^{10} H^{11} Na O^2}_{\text{Amylate de soude.}} = Na Cl + \underbrace{C^6 H^5 (C^{10} H^{11}) O^4}_{\text{Amylglycide.}}.$$

Mais si on se rappelle que l'amylglycide et ses homologues peuvent s'unir aux acides et aux alcools, surtout à l'état naissant, et que d'ailleurs on remarque qu'il est impossible d'avoir de l'amylate de soude sans un excès considérable d'alcool amylique, on comprend que l'amylglycide, au moment où il se produit, doive se combiner avec l'alcool amylique qu'il rencontre en donnant de la diamylglycérine :

$$C^6 H^5 (C^{10} H^{11}) O^4 + C^{10} H^{12} O^2 = C^6 H^6 (C^{10} H^{11})^2 O^6.$$

Éthers glycériques monoalcooliques.

L'étude des conditions dans lesquelles se produisent les éthers dialcooliques de la glycérine nous a naturellement amené à rechercher celles dans lesquelles se forment ceux à 1 seul équivalent d'alcool. Comme ce qui précède peut le faire pressentir, c'est l'action des alcools sodés sur la glycérine chlorhydrique ou ses homologues qui leur donne naisssance.

Si on verse peu à peu cet éther dans de l'éthylate de soude, une réaction très-vive se manifeste, et le chlore s'élimine sous la forme de chlorure de sodium. On chauffe au bain d'huile à 200 degrés pour chasser l'excès d'alcool et on ajoute de l'eau au magma qui reste dans la cornue, puis du carbonate de potasse, et on agite avec de l'éther qui enlève l'éthylglycérine à l'eau dans laquelle elle était dissoute. La couche éthérée débarrassée de son éther au bain-marie, puis distillée, fournit, après deux ou trois distillations, une petite quantité de liquide bouillant de 225 à 230 degrés.

L'éthylglycérine est un liquide oléagineux soluble dans l'eau dont le carbonate de potasse le sépare. Il est inflammable.

L'analyse a donné :

C.	50,5
H.	10,2

La formule exige :

C.	50,0
H.	10,0

Ces résultats un peu forts s'expliquent par la présence d'une petite quantité de diéthylglycérine dont il est très-difficile de la débarrasser.

Sa formation se représente par l'équation suivante :

$$C^4H^5NaO^2 + C^6H^7ClO^4 = \underbrace{C^6H^7(C^4H^5)O^6}_{\text{Éthylglycérine.}} + NaCl.$$

L'analogie pouvait faire croire que les éthers trialcooliques se produiraient par l'action de la glycérine trichlorhydrique sur les alcools potassés ou sodés. Il n'en est point ainsi, et l'expérience apprend que c'est un éther du glycide et non un éther glycérique que l'on obtient. Ainsi :

$$(1) \qquad \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Glycérine trichlorhydrique.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Ethylate de soude.}} = ClNa + C^6H^6O^2 + \underbrace{C^6H^4Cl^2}_{\text{Glycide dichlorhydrique.}}.$$

L'alcool sodé agit donc absolument comme la potasse caustique sans donner lieu à aucune substitution, tandis qu'on sait qu'il n'en est pas de même avec les éthers glycériques à 2 équivalents d'hydracide :

$$C^6H^6Cl^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = ClNa + C^6H^6(C^4H^5)ClO^4.$$

Ce résultat n'a rien qui doive étonner si on se rappelle que les composés $C^6H^4Cl^2$ et homologues ne s'unissent ni à l'eau, ni aux alcools par un contact prolongé à 100 degrés.

L'équation (1) ne représente que le début de la réaction; le corps $C^6H^4Cl^2$ qui prend naissance, réagit à son tour en partie seulement sur l'excès d'alcool sodé et donne un produit volatil qui distille avec l'alcool par suite de la chaleur développée. Si on ajoute de l'eau au produit condensé, il s'en sépare un liquide plus lourd, d'une odeur alliacée extrêmement pénétrante et tout à fait analogue à celles des produits allyliques. Lavé et séché, il bout de 90 à 120 degrés sans présenter de point fixe; la plus grande partie passe pourtant de 105 à 112, mais il est impossible d'isoler, par le système des distillations fractionnées, un

produit ayant un point d'ébullition constant. C'est un mélange de glycide dichlorhydrique et éthylchlorhydrique, car un dosage de chlore effectué sur le produit (108-110°) a donné Cl = 48 pour 100. Or la formule du premier exige 63 pour 100, et celle du secod 29,4. Si l'on traite directement l'alcool sodé en excès par $C^6 H^4 Cl^2$, on arrive à de meilleurs résultats; la composition du produit ne diffère pas beaucoup de celle qu'on déduit de la formule

$$C^6 H^4 (C^4 H^5) Cl O^4.$$

Ce corps paraît se décomposer en partie à la distillation. Chauffé longtemps avec une solution alcoolique de potasse, il se transforme en un corps volatil non chloré qui paraît être le diéthylglycide.

Pour terminer la liste des composés que j'ai obtenus et qui se rattachent au corps oxygéné $C^6 H^6 O^4$, il me reste à dire quelques mots d'un corps sulfuré appartenant au genre des mercaptans.

Il résulte de l'action du glycide chlorhydrique sur le sulfhydrate de sulfure de potassium, KS HS, par une réaction de tous points comparable à celle qui donne naissance au sulfhydrate de sulfure d'éthyle :

$$\underbrace{C^4 H^5 Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + KS, HS = K Cl + \underbrace{C^4 H^5 S, HS}_{\text{Mercaptan.}}.$$

$$\underbrace{C^6 H^5 Cl O^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + KS, HS = K Cl + \underbrace{C^6 H^6 S^2 O^2}_{\text{Composé nouveau.}}.$$

Remarquons toutefois que, comme alcool diatomique, le glycide possède deux mercaptans dont le corps $C^6 H^6 S^2 O^2$ représente le premier terme. Il doit en exister un second, $C^6 H^6 S^4$, résultant de l'action du glycide dichlorhydrique, $C^6 H^4 Cl^2$, sur le sulfhydrate de potasse :

$$C^6 H^4 Cl^2 + 2 (KS, HS) = C^6 H^6 S^4 + 2 K Cl.$$

Lorsqu'on projette goutte à goutte du glycide chlorhydrique dans une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, chaque goutte tombe au fond, puis disparaît brusquement en produisant une sorte d'explosion. On juge que la réaction est terminée lorsque la liqueur jaune d'abord s'est décolorée. La plus grande partie de l'alcool est chassée par la distillation au bain d'huile et on ajoute de l'eau au résidu. Le chlorure de potassium formé se dissout et il se précipite un liquide très-visqueux qui se rassemble lentement au fond. Une portion reste longtemps en suspension dans le liquide sous forme de gouttelettes très-ténues qui ressemblent à du soufre laiteux.

Le liquide séparé, et mis à part après avoir été lavé, se prend au bout de trois à quatre jours en un corps solide, transparent et élastique. On peut le dessécher à une température qui ne dépasse pas 80 à 90 degrés; mais au delà il forme une masse plastique qui adhère très-fortement au papier sur lequel il a été placé.

Il ne se dégage aucun gaz dans la réaction : sa formule probable est donc $C^6 H^6 S^2 O^2$; elle est confirmée par le dosage du soufre.

$0^{gr},214$ de substance ont donné $0^{gr},555$ de sulfate de baryte.

En centièmes :

S..... 35,7

La formule exige :

S..... 35,5

Ce corps possède une odeur très-faible, mais désagréable, comme celle de la plupart des corps sulfurés. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther. L'alcool le dissout en petite quantité à froid, mieux à chaux; la liqueur se trouble en effet par le refroidissement, en prenant cet aspect laiteux déjà indiqué.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, même à chaud, mais l'acide azotique l'oxyde vivement en donnant des vapeurs rouges d'acide hypoazotique.

Comme les mercaptans il précipite, lorsqu'il est dissous dans l'alcool, les solutions alcooliques de beaucoup de sels métalliques. Avec l'acétate de plomb il donne un précipité blanc, avec l'acétate de bioxyde de cuivre un précipité jaune verdâtre.

Les faits qui viennent d'être développés avec détail montrent les relations étroites que les composés de la glycérine ont avec ceux que nous avons rattachés au glycide $C^6H^6O^4$; cette hypothèse sur la constitution de ces corps nous semble offrir le double avantage de les grouper naturellement entre eux et de cadrer avec leur mode de formation et les réactions caractéristiques auxquelles ils donnent lieu.

Quelles que soient les divergences qui existent sur la manière de représenter la constitution des éthers par des formules rationnelles, tout le monde y admet deux groupements distincts provenant des deux corps qui ont servi à les produire s'il s'agit des éthers formés par les alcools ordinaires, et en général autant de groupements qu'il y a de corps qui sont intervenus dans leur formation. Dans l'éther chlorhydrique ordinaire, par exemple, il y a deux résidus, l'un alcoolique, l'autre chlorhydrique, aptes à se séparer sous des influences convenables et à régénérer l'alcool et l'acide chlorhydrique ou des corps qui en dérivent.

C'est là ce qu'est destinée à représenter la formule

$$C^4H^5, Cl$$

qui met en évidence l'élément alcoolique C^4H^5 et l'élément chlorhydrique Cl.

Lorsqu'on enlève 2 HO aux glycérines monochlorhydrique et dichlorhydrique, par exemple, l'élimination ne peut porter que sur l'élément glycérique de ces deux composés, et l'on est tout naturellement amené à regarder les deux corps

résultants $C^6H^5ClO^2$ et $C^6H^4O^2$ comme les deux éthers chlorhydriques d'une glycérine qui aurait perdu 2 atomes d'eau, c'est-à-dire du corps oxygéné $C^6H^6O^4$. Réciproquement, lorsque 2 équivalents d'eau se fixent sur ces derniers, ils ne vont pas se juxtaposer pour ainsi dire comme cela a lieu pour les sels qui s'hydratent (CO^2, $KO + 2HO$), mais ils se portent sur l'élément glycérique déshydraté qui s'y trouve et reproduisent par suite des éthers de la glycérine.

En se laissant guider par l'analogie, on pouvait espérer isoler le radical $C^6H^6O^4$ en faisant agir la potasse aqueuse sur la glycérine chlorhydrique, $C^6H^7ClO^4$. La glycérine amylchlorhydrique, $C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4$, perdant en effet HCl dans ces conditions, il pouvait se faire qu'en vertu d'une réaction calquée sur la précédente, le corps $C^6H^7ClO^4$ perdît son hydracide en mettant $C^6H^6O^4$ en liberté.

L'élimination de l'hydracide se fait avec la plus grande facilité au simple contact, mais ce n'est point du glycide qui en résulte, mais bien de la glycérine qu'on reconnaît à ses principaux caractères, saveur, solubilité dans l'eau et l'alcool, insolubilité dans l'éther. Cet insuccès s'explique aisément dans notre hypothèse et vient même en augmenter la probabilité, car si on se rappelle la tendance marquée qu'ont à fixer 2 équivalents d'eau les éthers de la première série du glycide, on doit en conclure qu'il possède cette aptitude à un bien plus haut degré et que cette fixation s'opère au moment où il devient libre. Dans ce même ordre d'idées, il doit aussi se combiner directement aux acides et donner naissance, non à ses propres éthers, mais aux éthers glycériques. Il serait sous ce rapport tout à fait comparable à l'ammoniaque AzH^3, qui, en s'unissant aux oxacides hydratés ou aux hydracides, fournit des combinaisons appartenant au type hydrate d'oxyde d'ammonium $\left\{\begin{matrix} AzH^4, O \\ H, O \end{matrix}\right\}$ et qui sont identiques à celles que ce même hydrate d'oxyde d'ammonium donne avec les mêmes corps.

L'essai précédent ayant été infructueux, j'ai tenté de substituer à la potasse un oxyde anhydre qui, par suite de la double décomposition qui s'opère, ne peut mettre en liberté que 1 équivalent d'eau, tandis qu'il en faut 2 pour la transformation complète de $C^6H^6O^4$ en glycérine. J'ai successivement employé l'oxyde rouge de mercure, la litharge, la baryte caustique; avec le premier et le second, la décomposition exige, pour être complète, qu'elle s'effectue en vases clos à une température élevée, et constamment ces tubes ont fait explosion. Avec la baryte, l'action est très-vive, et divers indices me font croire que ce corps se produit; mais j'ai opéré sur de trop petites quantités pour qu'il me soit possible de rien affirmer à cet égard. Je compte au reste donner suite à ces recherches dès que le temps me le permettra.

Qu'il me soit permis maintenant, pour terminer cette étude, de tirer des faits qui s'y trouvent développés les conclusions suivantes :

1. Il existe des composés qui se rattachent à un corps oxygéné, $C^6H^6O^4$, assimilable à un alcool diatomique, composés qu'on peut regarder comme ses éthers.

2. Ceux de la première série, c'est-à-dire ceux à 1 équivalent d'acide ou d'alcool, dérivent de la deuxième série glycérique par la perte de 1 équivalent d'hydracide. C'est ainsi qu'on a obtenu les corps :

Glycides :

(1)	Chlorhydrique.....	$C^6H^5ClO^2$,
	Bromhydrique.	$C^6H^5BrO^2$,
	Éthylique.....	$C^6H^5(C^4H^5)O^4$,
	Amylique.....	$C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4$.

Le glycide iodhydrique $C^6H^5IO^2$ a seul été obtenu par double décomposition.

3. Ceux de la deuxième série dérivent de la même manière des éthers glycériques de la troisième. C'est ainsi

qu'ont été préparés les éthers :

Glycides :

(2)	Dichlorhydrique.....	$C^6H^4Cl^2$,
	Dibromhydrique.....	$C^6H^4Br^2$,
	Chlorhydrobromhydrique...	C^6H^4ClBr.

L'éther $C^6H^4(C^4H^5)ClO^4$ (glycide éthylchlorhydrique) a été obtenu par double décomposition, mais toujours mélangé avec une petite quantité de diéthylglycide.

4. Les composés (2) s'unissent à 2 équivalents de brome et donnent naissance aux trois corps

$$C^6H^4Cl^2Br^2,\ C^6H^4ClBr^3,\ C^6H^4Br^4.$$

5. En s'unissant aux hydracides, les éthers (1) donnent par synthèse des éthers glycériques mixtes de la seconde série : de cette manière ont été obtenus les composés nouveaux :

Glycérines :

Chlorhydrobromhydrique....	$C^6H^6ClBrO^2$,
Chlorhydriodhydrique.....	$C^6H^6ClIO^2$,
Bromhydriodhydrique.....	$C^6H^6BrIO^2$,
Diiodhydrique.....	$C^6H^6I^2O^2$,
Amylchlorhydrique.....	$C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4$,
Amyliodhydrique	$C^6H^6(C^{10}H^{11})IO^4$,
Éthylchlorhydrique.....	$C^6H^6(C^4H^5)ClO^4$.

6. Ils se combinent aussi avec les alcools et donnent des éthers glycériques mixtes identiques à ceux obtenus d'après la méthode précédente.

7. Avec les oxacides et l'eau ils donnent par synthèse des éthers glycériques déjà connus. Exemple : glycérine acétochlorhydrique, chlorhydrique.

8. Les éthers glycériques à 2 équivalents d'alcool ont été obtenus par les alcools sodés et les éthers glycériques à 1 équivalent d'hydracide et 1 équivalent d'alcool, ou à

2 équivalents d'hydracide. C'est ainsi qu'on a préparé

L'éthylamylglycérine..... $C^6H^6(C^{10}H^{11})(C^4H^5)O^6$,
La diamylglycérine..... $C^6H^6(C^{10}H^{11})^2O^6$.

9. Ceux qui ne contiennent que 1 seul équivalent d'alcool résultent soit de la double décomposition des alcools sodés avec les composés glycériques à 1 équivalent d'hydracide :

Éthylglycérine ..... $C^6H^7(C^4H^5)O^6$,

soit de la fixation de l'eau sur les éthers alcooliques du glycide :

Amylglycérine..... $C^6H^7(C^{10}H^{11})O^6$.

10. De plus nous avons isolé une amide chlorée $C^{12}H^{12}ClAzO^4$ et un corps sulfuré $C^6H^6S^2O^2$.

Plus de vingt composés ont été ainsi obtenus; plusieurs d'entre eux ne sont que les premiers termes de groupes que les méthodes générales indiquées permettront sans doute de compléter.

MÉMOIRE SUR L'ABSORPTION DE LA CHALEUR RAYONNANTE OBSCURE DANS LES MILIEUX DE L'ŒIL,

PAR M. JULES JANSSEN.

La considération de certains faits m'avait conduit à penser que les milieux de l'œil devaient jouir de la propriété d'absorber la chaleur rayonnante obscure qui accompagne les rayons lumineux. Parmi ces faits, je citerai les suivants : On sait que la vision du soleil devient très-facile à travers un verre noir, même assez mince, qui arrête surtout les rayons lumineux et laisse passer une proportion considérable de chaleur obscure; or, si cette chaleur n'était pas

absorbée avant de parvenir à la rétine, elle y formerait des foyers calorifiques intenses et on concevrait difficilement que cette membrane ne fût pas blessée. Lorsque la source émet surtout de la chaleur et peu de lumière, cette propriété se révèle alors d'une manière encore plus manifeste. Ainsi, ayant eu l'occasion d'assister souvent à la coulée de hauts fourneaux, j'ai remarqué que le rayonnement du bain de métal en fusion, rayonnement si intense et si douloureux pour la figure, n'affecte les yeux en aucune façon; de manière qu'on peut suivre sans fatigue les diverses phases de cette opération, si l'on a la précaution de se garantir le visage avec un masque qui découvre seulement les yeux.

Cette absorption des milieux de l'œil m'ayant paru un fait physiologique important, je me suis proposé de la constater et de la mesurer par des expériences précises. C'est l'objet de ce Mémoire, qui comprend :

1°. La détermination de la quantité de chaleur qui parvient à la rétine dans les yeux de divers animaux et pour diverses sources;

2°. La recherche de la fraction d'absorption afférente à chaque milieu dans l'effet total;

3°. L'étude de la thermochrose des milieux.

Je donnerai d'abord quelques détails sur le mode d'expérimentation.

L'appareil de Nobili et Melloni employé dans ces recherches sortait des ateliers de M. Ruhmkorff. Cet habile artiste a bien voulu en construire plusieurs jusqu'à ce que nous ayons obtenu un instrument tout à fait satisfaisant.

Amené à son plus grand état de sensibilité, le galvanomètre est beaucoup plus propre à mettre en évidence de faibles radiations calorifiques qu'à les mesurer. Aussi, est-ce en diminuant beaucoup la sensibilité de l'instrument que j'ai pu lui donner la régularité indispensable aux mesures délicates et nombreuses qui forment la base de ce travail.

Ainsi modifié, le galvanomètre était plus prompt dans ses indications (premier maximum en douze secondes); il était d'une symétrie presque parfaite (maximum des différences 0,4), circonstance très-importante pour ces recherches, parce qu'elle permettait d'observer près de zéro.

J'ai gradué cet instrument à diverses époques, et par des méthodes variées; celle de MM. de la Provostaye et P. Desains, qui consiste à faire agir deux sources égales, tour à tour réunies et séparées, sur une même face de la pile, me paraît à l'abri de toute objection; elle fournit très-rapidement une table fort exacte. J'ai été conduit à une petite modification de cette méthode, modification qui permet de n'employer qu'une lampe à la graduation. Voici en quoi elle consiste :

Un écran (1) est percé de deux petites fenêtres; des lames métalliques mobiles autour de deux centres, permettent de fermer ces fenêtres à volonté. On conçoit qu'un pareil écran, disposé sur l'axe d'un flux de chaleur de manière à le partager en deux parties sensiblement égales, pourra remplacer deux sources séparées. Des lames semblables aux premières sont disposées sur l'autre face de l'écran, et des vis de pression permettent de les fixer dans une position déterminée; ces lames servent à régler à volonté l'ouverture des fenêtres et permettent ainsi de modifier l'intensité des flux de chaleur définis par chacune d'elles. La graduation, à des intervalles éloignés, m'a démontré que les galvanomètres subissent quelquefois des variations dans leur état. Je regarde donc comme prudent, chaque fois qu'on fait une détermination un peu importante, de s'assurer, au moyen d'un fil de dérivation ou de l'écran cité, que le galvanomètre est resté semblable à lui-

(1) Depuis, M. Ruhmkorff m'a appris qu'il avait imaginé de son côté, sans l'avoir publiée, une disposition analogue pour la graduation du galvanomètre.

même depuis la dernière graduation. Les graduations portaient sur les déviations impulsives ou premiers maximas; ce mode d'observation n'a que des avantages.

Voici les dispositions spéciales concernant le banc et la pile : un système de grands écrans formait chambre noire alentour, et une seconde enceinte plus petite entourait la pile; elle avait pour objet de mettre celle-ci absolument à l'abri des rayonnements étrangers et de permettre de la désarmer lorsque cela était nécessaire. A l'exemple de M. P. Desains, tous ces grands écrans étaient formés de feuilles minces de cuivre poli; ces feuilles, par leur grand pouvoir réfléchissant, leur peu de masse, leur conductibilité, sont parfaitement propres à cet usage.

J'ajouterai enfin que la pièce où se faisaient ces expériences était située au nord, qu'on n'y laissait pénétrer que le jour strictement nécessaire, et seulement au moment des expériences, et que, malgré la rigueur de la saison pendant laquelle une partie de ce travail a été exécutée, on n'y a jamais laissé faire de feu.

§ I. — Absorption de l'ensemble des milieux de l'œil sur la chaleur rayonnante.

Parmi les sources artificielles de lumière, la lampe à modérateur est une des plus importantes et des plus répandues; en outre, à raison de la constance et de l'intensité du flux lumineux et calorifique qu'elle fournit, elle se prête particulièrement bien aux expériences.

Ces raisons m'ont engagé à prendre cette source comme base des déterminations sur les milieux de l'œil, en généralisant ensuite les résultats à l'aide des autres sources.

Les yeux qui ont servi dans ces expériences sont ceux du bœuf, du mouton et du porc. Il ne m'a pas été possible de soumettre l'œil humain à cette étude, mais nous verrons que les résultats obtenus permettent de conclure avec beaucoup

de certitude la nature et la valeur de son pouvoir absorbant sur la chaleur.

Lorsqu'on veut mesurer la transmission calorifique d'un œil entier, une difficulté toute particulière se présente d'abord. En effet, dans les expériences ordinaires de transmission, on opère sur des plaques ou des auges à faces parallèles et d'une certaine étendue; ces milieux ne déviant point les rayons incidents, il est indifférent que le flux de chaleur direct soit reçu tout entier ou en partie sur la face de la pile; mais, quand il s'agit de l'œil qui réfracte la chaleur comme la lumière, il est de nécessité absolue que tous les rayons qui tombent sur la pile quand on fait agir le flux direct puissent y tomber encore après l'interposition de l'œil, modifiés seulement par l'absorption et les réflexions qu'ils auront éprouvées dans les milieux interposés.

Voici la disposition d'écran qui permettait de satisfaire à ces conditions.

C'est l'écran ordinaire à ouvertures variables, auque on a adapté plusieurs pièces *ab*, *cd* (*fig.* 1 et 2).

Fig. 1.

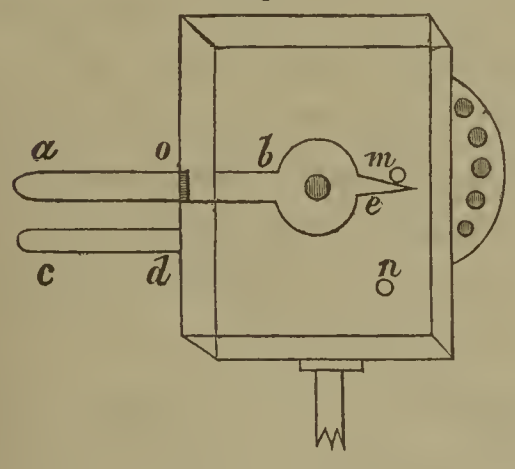
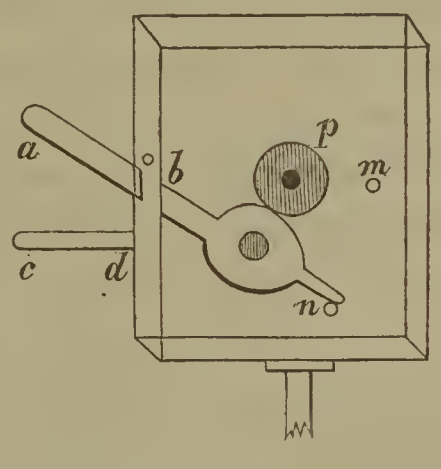


Fig. 2.



La pièce *ab* est une lame métallique mobile autour du point *o*; en *b* elle est percée d'une ouverture de même grandeur que celle de l'écran, et qui coïncide avec elle quand la lame prend la position horizontale. Afin que la course de cette pièce soit bien réglée, elle se prolonge en *e* sous forme d'appendice, et, dans les positions extrêmes de la

lame, cet appendice vient buter contre les saillies *m* et *n*. Une couronne de liége placée en *p* sert à fixer les objets en expérience. La pièce *cd* est toute semblable à la première, seulement elle est fixée sur la face opposée de l'écran. En outre, un rebord de 2 à 3 centimètres de hauteur est soudé tout autour de l'écran, excepté dans la portion *ab*, où une petite ouverture est ménagée pour le passage de la lame *ab*; ce rebord est destiné à recevoir la caisse qui forme chambre noire autour de la pile.

Voyons maintenant comment l'œil était préparé pour les expériences. On débarrassait l'organe de tous ses muscles de manière à mettre à nu la sclérotique; alors, pratiquant une incision sur cette membrane un peu au-dessous du nerf optique, on enlevait une calotte concentrique à l'axe optique, qui mettait à nu l'humeur vitrée sur une surface à peu près égale à celle de l'iris. Avec de l'habitude on y parvient d'une manière fort satisfaisante, et la rétine se sépare sans aucune déchirure. L'œil était alors placé dans un étui de liége formé de deux couronnes, dont la cavité présentait après leur réunion la forme de l'organe. L'une d'elles portait une petite lamelle de glace mince de $0^{mm},1$ à $0^{mm},15$ d'épaisseur, destinée à maintenir l'humeur vitrée; ces deux couronnes étaient réunies par une virole métallique dans laquelle elles entraient à frottement, ce qui permettait de les approcher plus ou moins et de donner à l'œil le degré de pression qui devait lui rendre sa forme naturelle. On fixait ensuite l'étui sur la couronne de l'écran et on approchait la pile désarmée. La lumière qui accompagnait ici la chaleur fournissait un moyen facile de s'assurer que tout le flux calorifique direct ou réfracté était reçu sur la pile; il fallait en effet que les bords de celle-ci débordassent toujours notablement le cercle lumineux qui tombait sur elle. Enfin, on approchait la petite chambre noire, on laissait l'équilibre de température s'établir rigoureusement, et, lorsque l'aiguille du galvanomètre était bien fixée près de zéro, on mesurait

plusieurs séries de transmissions croisées entre elles et combinées de manière à annuler l'effet d'un défaut de constance dans la source.

Voici les moyennes générales résultant d'un grand nombre de déterminations. Les nombres sont corrigés de la réflexion qui s'opère à la seconde face de la lamelle de glace placée sur l'humeur vitrée. Cette correction a pour valeur 0,3 (4 pour 100).

Rayons qui parviennent à la rétine sur 100 *rayons d'une lampe à modérateur incidents sur la cornée.*

OEil de bœuf.	OEil de mouton.	OEil de porc.
7,7	8,4	9,1

On voit combien est faible pour la chaleur de cette source la transmission des milieux de l'œil. Maintenant, sans rapporter de nombres, je dirai que pour la lampe Locatelli on aurait des quantités notablement plus faibles encore; que pour la spirale de platine les résultats sont même douteux, ce qui très-certainement ne veut pas dire qu'il ne passe pas de chaleur, mais seulement que cette chaleur est une fraction si faible du flux incident, que nos appareils thermoscopiques sont encore inhabiles à la mesurer.

Avant d'aborder la discussion de ces résultats, nous chercherons à déterminer la part qui revient à chaque milieu dans l'effet total.

§ II. — Absorption de chaque milieu sur la chaleur de la lampe a modérateur.

Cornée.

Cette membrane était toujours prise sur les yeux d'animaux sacrifiés tout récemment. Pour mesurer sa transmission, on la plaçait entre deux lamelles de glace mince ($0^{mm},1$ à $0^{mm},2$ d'épaisseur), en prenant des précautions particu-

lières pour éviter l'interposition des bulles d'air et les plissements de la membrane; on s'assurait de plus du parallélisme des lamelles, après quoi on scellait à la cire pour assurer la fixité du système.

Dans quelques expériences, on a opéré avec des cornées placées entre des fragments de boules soufflées : cette disposition a l'avantage de laisser à la membrane sa forme naturelle.

Voici les nombres obtenus comme moyennes d'un grand nombre de mesures :

Bœuf.	Mouton.	Porc.
32,2	34,9	34,4

Pour déduire de ces nombres les quantités de chaleur transmises par la membrane dans l'œil même, il reste à faire la correction relative à l'absorption des lamelles de glace et à la réflexion qui s'opère à la face postérieure du système. Des mesures prises sur ces lames ont donné 7 pour 100 pour leur absorption moyenne sur le flux direct, tandis que cette absorption paraissait sensiblement nulle sur le flux qui avait déjà traversé une cornée; il n'y a donc à tenir compte que de l'absorption de la première lamelle en calculant l'augmentation de rayons transmis pour 7 rayons incidents de plus. On trouve ainsi respectivement 2,7; 2,9; 2,8. Ajoutant ensuite la valeur de la réflexion sur la face postérieure de la seconde lamelle, réflexion qui est égale à 1,3 (4 pour 100), on aura les nombres qui doivent être ajoutés aux transmissions observées.

On a ainsi :

Quantités de chaleur (lampe à modérateur) *absorbées et transmises aux autres milieux par la cornée.*

	CORNÉE DE BŒUF.	CORNÉE DE MOUTON.	CORNÉE DE PORC.
Rayons réfléchis à la surface de la cornée.	4	4	4
Rayons absorbés.....	59,8	56,9	57,5
Rayons transmis aux autres milieux.	36,2	39,1	38,5
Rayons incidents.....	100,0	100,0	100,0

Tels sont les nombres qui doivent représenter l'absorption de la chaleur dans l'œil par la cornée. On voit que cette membrane, dont l'épaisseur n'atteint pas 1 millimètre, absorbe cependant 60 pour 100 de la chaleur obscure contenue dans le flux lumineux incident. Voyons maintenant ce que devient le reste de la chaleur dans les autres milieux.

Humeur aqueuse.

Cette humeur est presque aussi fluide que l'eau. Aussi se la procure-t-on très-facilement en pratiquant une ponction sur la cornée transparente; l'humeur s'échappe alors et peut être recueillie. Lorsque l'humeur aqueuse s'est entièrement écoulée, la cornée s'affaisse sur le cristallin. Cette circonstance permet d'obtenir l'épaisseur de la couche d'humeur aqueuse dans l'œil, car il suffit évidemment de mesurer le diamètre antéro-postérieur du globe oculaire avant et après l'écoulement de l'humeur pour en conclure par différence l'épaisseur cherchée.

Dans ces expériences, on plaçait l'humeur aqueuse dans des auges formées avec le verre mince cité; l'épaisseur de ces auges étant égale à celle de l'humeur aqueuse dans l'œil étudié. Ces auges étaient placées derrière des cornées pré-

parées comme il a été indiqué, et l'on mesurait le flux de chaleur direct, et celui qui avait traversé le double système de la cornée et de l'humeur.

Voici les nombres moyens :

Bœuf.	Porc.
13,3	14,2

Remarquons maintenant que la chaleur transmise par les cornées placées entre les lamelles a été trouvée égale à :

Bœuf.	Porc.
32,2	34,4

et que ce sont ces quantités qui dans l'expérience tombaient sur les auges contenant l'humeur aqueuse ; cette chaleur se divise ensuite comme il suit :

	Bœuf.	Porc.
Rayons réfléchis à la première surface de l'auge (4 pour 100)..... ..	1,3	1,3
Rayons absorbés par l'humeur aqueuse.	17,1	18,4
Rayons réfléchis à la deuxième surface (4 pour 100).....	0,5	0,5
Rayons transmis.....	13,3	14,2
Rayons transmis par la cornée entre ses verres.....	32,2	34,4

Or dans l'œil, les cornées de bœuf et de porc transmettent réellement 36,2 et 38,5 à l'humeur aqueuse ; il faut donc forcer proportionnellement à cette augmentation les nombres 17,1 et 18,4 qui représentent ici l'absorption de cette humeur.

On a donc enfin :

Rayons absorbés dans l'œil par l'humeur aqueuse (lampe à modérateur).

Bœuf.	Porc.
19,2	20,6

Un nouveau cinquième du flux total est donc absorbé dans l'humeur aqueuse.

Cristallin.

On aurait pu déterminer le pouvoir absorbant de ce milieu en le plaçant derrière le système de la cornée et de la couche d'humeur aqueuse préparées comme il a été expliqué plus haut; mais, outre que ce moyen eût manqué d'élégance, le grand nombre de réflexions à travers un système aussi complexe eût rendu les déterminations incertaines. On a opéré d'une manière beaucoup plus directe. Pour cela, on détachait de l'œil la moitié postérieure qui emportait avec elle l'humeur vitrée, et il restait une espèce de lentille complexe formée de la cornée, de l'humeur aqueuse et du cristallin. On prenait la transmission de cette lentille en la plaçant dans un étui tout à fait semblable à ceux qui servaient pour l'œil entier, à cela près qu'il était moins profond. Les transmissions moyennes corrigées d'abord de la seconde réflexion donnaient, par différence avec la transmission de l'humeur aqueuse, le nombre de rayons arrêtés par le cristallin. On a obtenu ainsi :

Rayons absorbés dans l'œil par le cristallin.

Bœuf.	Porc.
6,8	7,2

Humeur vitrée.

Nous connaissons maintenant le nombre de rayons absorbés par la cornée, l'humeur aqueuse, le cristallin. D'un autre côté, nous savons combien de rayons parviennent à la rétine, nous pouvons donc conclure l'absorption de l'humeur vitrée par une simple différence. C'est ce qui a été fait dans le tableau suivant, qui présente le résumé des déterminations précédentes.

Absorption de la chaleur rayonnante émanée d'une lampe à modérateur dans les milieux de l'œil.

	BŒUF.	MOUTON.	PORC.
Rayons réfléchis à la surface de la cornée.....	4	4	4
Rayons absorbés par la cornée.....	59,8	56,9	57,5
Rayons absorbés par l'humeur aqueuse	19,2		20,6
Rayons absorbés par le cristallin.....	6,8	30,7	7,2
Rayons absorbés par l'humeur vitrée..	2,5		1,6
Rayons qui parviennent à la rétine....	7,7	8,4	9,1
Rayons incidents.....	100,0	100,0	100,0

Les données précédentes ont permis de construire la courbe qui donne la représentation géométrique du phénomène. On a pris pour ordonnées les quantités de chaleur transmise, et pour abscisses les épaisseurs des milieux.

Voici d'abord des mesures moyennes de ces épaisseurs :

	BŒUF.	MOUTON.	PORC.
Cornée.....	0,93	0,71	0,8
Humeur aqueuse.....	4	3,3	2,6
Cristallin.....	12	9,3	7,5
Humeur vitrée.....	18,5	12,7	10
Diamètre antéro-postérieur interne. .	35,43	26,01	20,9

Éléments de la construction de la courbe.

DISTANCES A LA SURFACE DE L'ŒIL.		RAYONS transmis par les milieux.	ORDONNÉES de la courbe.	DIFFÉRENCES.
	mm			
Face postérieure de la cornée (mouton).....	0,71	39,1	39,1	0
Face postérieure de la cornée (porc).....	0,80	38,5	37,7	+ 0,8
Face postérieure de la cornée (bœuf).....	0,93	36,2	36,2	0
Face antérieure du cristallin (porc).....	3,4	17,9	18,8	— 0,9
Face antérieure du cristallin (bœuf).....	4,9	17,0	16,3	+ 0,7
Face postérieure du cristallin (porc).....	11,0	10,7	11,5	0,8
Face postérieure du cristallin (bœuf).....	16,9	10,2	10,2	0,0
Fond de l'œil (porc).....	20,9	9,1	9,1	0,0
Id. (mouton).....	26	8,4	8,4	0,0
Id. (bœuf).....	35,4	7,7	7,7	0,0

La première colonne contient les distances de chaque limite de milieu à la surface de l'œil.

La deuxième colonne donne les transmissions des milieux telles qu'elles résultent des déterminations expérimentales.

La troisième colonne contient les ordonnées correspondantes dans la courbe régulière qui relie autant que possible les lignes représentant ces transmissions.

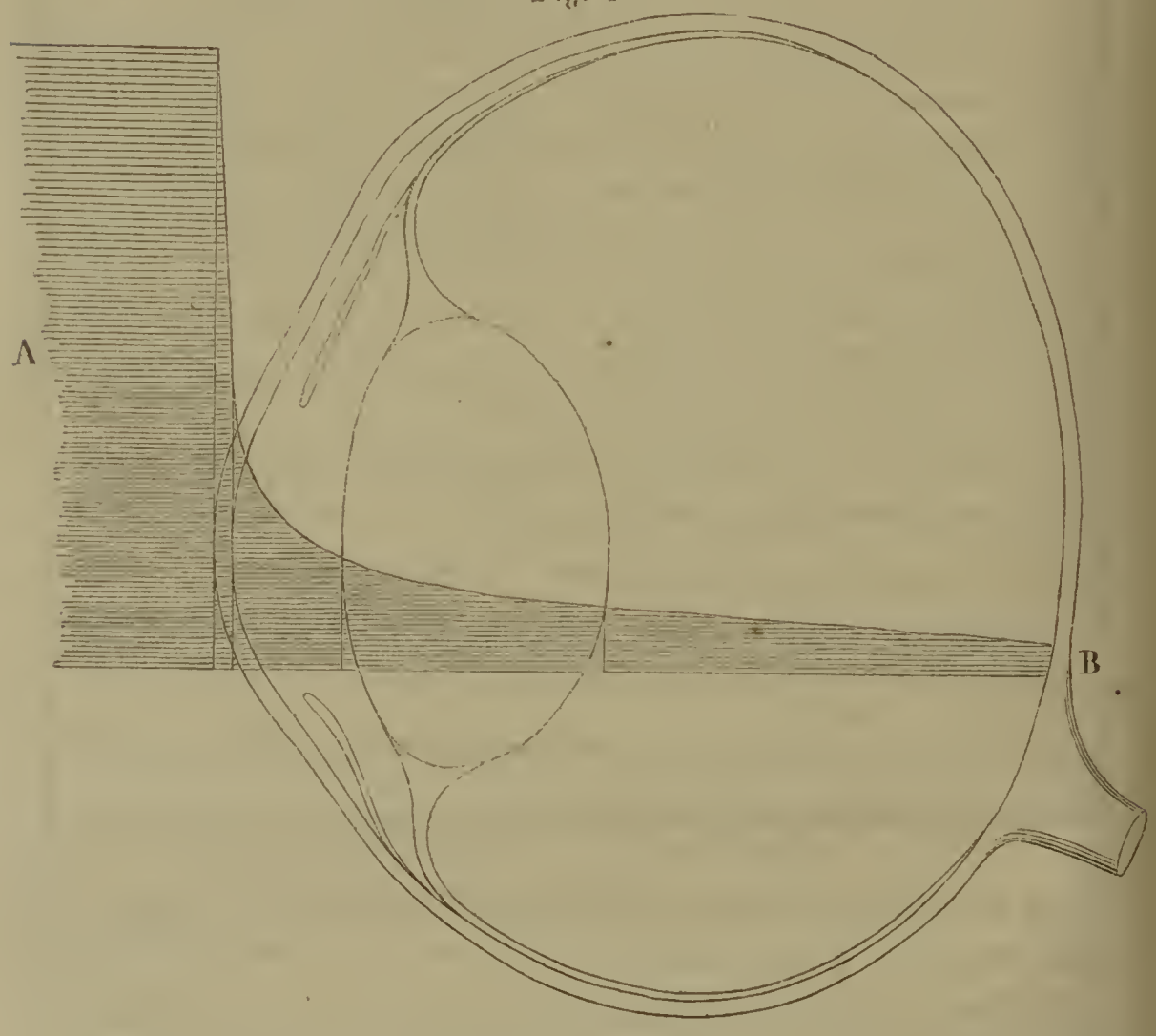
La quatrième colonne donne enfin les différences entre les ordonnées de la courbe et les déterminations expérimentales. On voit que les plus grandes différences ne s'élèvent pas à 1 pour 100.

La courbe qu'on obtient ainsi est très-régulière; elle s'approche très-rapidement de l'axe des abscisses pour lui

devenir sensiblement parallèle vers les points qui répondent aux rétines.

La figure ci-dessous est destinée à donner une idée de sa forme. (A rayons incidents ; B rayons qui parviennent à la rétine). (*Fig.* 3.)

Fig. 3.



Ainsi, sauf de très-légères différences, il est possible de relier toutes les ordonnées de transmission pour les yeux de bœuf, de mouton, de porc par une seule et même courbe. Ce résultat nous conduit aux conclusions suivantes :

1°. Les milieux des yeux appartenant aux divers genres de mammifères agissent de la même manière sur la chaleur rayonnante.

2°. Les différents milieux d'un même œil agissent comme le ferait un seul et même milieu.

On pourrait se demander maintenant si les huit ou neuf

rayons qui parviennent à la rétine contiennent de la chaleur obscure. Je pense qu'ils en contiennent fort peu, et cela me paraît résulter d'une manière évidente, de la forme de la courbe d'absorption qui, aux abscisses répondant au fond de l'œil, est déjà parallèle à l'axe horizontal. D'un autre côté, les milieux que nous étudions sont d'une transparence parfaite pour la lumière. Nous conclurons de tout ceci que les milieux de l'œil possèdent cette belle propriété d'opérer une séparation complète entre les radiations obscures et celles qui sont lumineuses. Ne pourrait-on pas encore, bien que les questions qui touchent à la théorie de l'identité de la chaleur et de la lumière demandent une grande circonspection, ne pourrait-on pas, dis-je, regarder comme infiniment probable que ces huit à neuf centièmes de chaleur parvenant à la rétine ne sont que l'expression du pouvoir calorifique des radiations lumineuses contenues dans le flux incident. Pour moi, je n'hésite pas à le croire, et c'est dans ce sens que je compte poursuivre l'étude des questions physiques que j'ai entreprises sur l'œil.

§ III. — Thermochrose des milieux.

L'identité des courbes de transmission pour les différents yeux et la régularité de la courbe pour un même œil nous avaient fait conclure que la diathermanéité et la thermochrose des milieux de l'œil étaient les mêmes. Nous nous proposons ici de confirmer cette proposition et de déterminer la nature de cette thermochrose en lui cherchant un terme de comparaison.

Or, si nous remarquons que l'humeur aqueuse et l'humeur vitrée sont des liquides qui contiennent plus de 98 pour 100 d'eau, on sera amené à penser que le mode d'action de ces milieux doit offrir une grande similitude avec celle que l'eau exerce sur la chaleur rayonnante, et s'il est vrai que tous les milieux de l'œil ont la même ther-

mochrose, cette similitude d'action avec l'eau devra encore se soutenir pour le cristallin et la cornée. J'ai examiné d'abord l'humeur aqueuse et l'humeur vitrée. Pour comparer leur thermochrose avec celle de l'eau, je mesurais la transmission de ces humeurs et de ce liquide placés successivement dans des auges de diverses épaisseurs pour des flux de chaleur de qualités très-différentes, c'est-à-dire dans lesquelles dominaient successivement des rayons appartenant à toutes les parties du spectre calorifique. Il est clair, en effet, que si deux épaisseurs identiques de deux corps transmettent le même nombre de rayons pour toute espèce de source, c'est une preuve que leur action sur les rayons de toute longueur d'onde est la même, et dès lors que leur thermochrose et leur diathermanéité sont semblables.

Pour réaliser expérimentalement ces épreuves, il était évidemment suffisant de prendre trois ou quatre sources de chaleur de qualités très-différentes : par exemple, une source de chaleur obscure ou formée de rayons à grande longueur d'onde; une source qui commence à être lumineuse (la spirale de platine); une source très-lumineuse (la lampe à modérateur); enfin, une source presque exclusivement formée de rayons à très-courte longueur d'onde (le flux de la lampe à modérateur ayant déjà traversé une assez forte épaisseur d'eau).

Transmissions comparées de l'humeur aqueuse et de l'eau pour diverses sources.

	CHALEUR obscure.	CHALEUR de la spirale de platine.	CHALEUR de la lampe à modérateur	CHALEUR de la lampe à modérateur ayant traversé 22mm de glace.	CHALEUR de la lampe à modérateur ayant traversé 20mm d'eau.
Couche d'humeur aqueuse de 1 millimètre d'épaisseur...	0,0	4,4	"	"	"
Eau, même auge.....	0,0	4,6	"	"	"
Couche d'humeur aqueuse de 3 millimètres d'épaisseur....	"	"	20,7	25,1	83,2
Couche d'eau de même épaisseur, même récipient... ...	"	"	21,4	24,6	84,7
Couche de 10 millimètres d'épaisseur, humeur aqueuse...	"	"	13,5	"	"
Couche de 10 millimètres d'épaisseur, eau.....	"	"	13,5	"	"

Transmissions comparées de l'humeur vitrée et de l'eau pour diverses sources.

	CHALEUR de la spirale de platine.	CHALEUR de la lampe à modérateur.	CHALEUR de la lampe à modérateur ayant traversé 1mm d'eau.
Couche d'humeur vitrée de 1 millimètre d'épaisseur.....	4,8	"	"
Couche d'eau de même épaisseur (même récipient).....	4,8	"	"
Couche d'humeur vitrée de 8mm,5 d'épaisseur.....	"	14,8	39,5
Couche d'eau de même épaisseur (même récipient).....	"	14,8	39,5

Il résulte de la concordance presque parfaite des nombres rapportés dans ces deux tableaux, que l'humeur aqueuse et l'humeur vitrée de l'œil agissent sur la chaleur rayonnante d'une manière tout à fait semblable à celle de l'eau.

Poursuivons cette étude sur les autres milieux.

Pour obtenir cette comparaison à l'égard du cristallin, il paraissait indispensable de pouvoir reproduire une lentille d'eau de dimensions identiques à celles de ce corps et de mesurer les transmissions de ces deux milieux pour les diverses sources; mais cette méthode présentait des difficultés que nous avons tournées en opérant ainsi :

Dans un disque de liége d'épaisseur plus petite que celle du cristallin, on pratiquait une ouverture circulaire capable de le loger. Sur l'une des faces de cette couronne de liége, on fixait à la cire une feuille de verre mince ($0^{mm},13$), on introduisait alors le cristallin et on plaçait dessus un second verre; en appuyant légèrement et peu à peu, on faisait fléchir cette lentille sans la fendre et de manière que le second verre arrivât à toucher le liége; alors on le fixait à la cire et l'on passait aux expériences de transmission (1). Ces mesures prises, on enlevait une petite pièce de la couronne, et avec un fil recourbé on retirait le cristallin à la place duquel on versait de l'eau; remettant alors la pièce enlevée, on recommençait la même série de déterminations. Par là on pouvait comparer le cristallin, et une couche d'eau d'épaisseur égale et placée dans des conditions identiques.

---

(1) Quoique le cristallin pressé entre deux verres plans constitue un système à faces parallèles, il forme encore des images réelles à son foyer qui est seulement situé un peu plus loin que dans l'état naturel. Nous proposons cette expérience comme une démonstration très-simple de l'existence dans cette lentille de couches centrales à indices de réfraction plus élevés.

Transmissions comparées du cristallin et d'une égale épaisseur d'eau pour la chaleur de la lampe à modérateur.

	Ces transmissions sont entre elles comme les nombres.
Cristallin de bœuf..... .... Eau, même épaisseur	20 : 19,5.
Cristallin de bœuf..... Eau, même épaisseur.....	9,1 : 9.

Cornée.

Venons enfin à la cornée. C'est à l'égard de cette membrane qu'on aurait pu le moins soupçonner un pouvoir d'absorption semblable à celui de l'eau, et cependant nous allons voir qu'il est tout à fait identique.

Voici le mode d'expérimentation adopté : il nous paraît à l'abri de toute espèce d'objection.

La cornée était isolée et préparée comme il a été expliqué au § II; mais de plus on avait le soin d'employer des verres assez grands, afin qu'il restât à côté la place nécessaire pour loger une lame d'eau de même étendue que cette membrane. Lors donc que la cornée était placée entre les verres et qu'on s'était assuré du parallélisme des faces du système, on scellait à la cire chaude trois de ses quatre tranches, et l'on introduisait ensuite par la quatrième tranche laissée ouverte la quantité d'eau nécessaire pour remplir le vide. On mesurait alors la transmission de la cornée et de l'eau placée à côté d'elle, en croisant les expériences. Or, nous devons dire que nous n'avons pu jamais saisir la plus légère différence entre ces transmissions comparées.

Voici les nombres :

	CHALEUR obscure.	SPIRALE de platine.	LAMPE à modérateur.	CHALEUR de la LAMPE A MODÉRATEUR ayant traversé	
				1mm d'eau.	8,05 d'eau.
Cornée de porc.....	0,0	"	36,4	69,3	
Eau.....	0,0	"	36,4	69,3	
Cornée de bœuf....	"	"	33,8	"	86,2
Eau.....	"	"	33,8	"	86,2
Cornée de bœuf.....	"	"	34,0	"	"
Eau.....	"	"	34,0	"	"
Cornée de mouton..	"	8,3	34,2	"	"
Eau.....	"	8,3	34,2	"	"

Il nous paraît résulter des tableaux que nous venons de construire sur les transmissions comparées des milieux de l'œil avec l'eau, que l'action de ces milieux sur la chaleur rayonnante est identique à celle de l'eau elle-même, et que dès lors leur thermochrose se trouve fixée (1). Cette conformité d'action des milieux nous explique comment, en mesurant l'absorption de chaque milieu et en construisant la courbe d'absorption, nous étions arrivés à une courbe générale dont les différentes parties s'accordaient entre elles à former une courbe continue, et telle qu'aurait pu la donner un seul et même milieu. On voit comme conséquence de ces derniers résultats que nous sommes en mesure d'as-

(1) Pensant que la cornée devait à l'eau qu'elle contient son pouvoir absorbant sur la chaleur, je laissai dessécher, avec des précautions particulières, une cornée de bœuf entre deux verres ; elle conserva une transparence parfaite et diminua d'épaisseur ; dans cet état, son pouvoir absorbant était en effet énormément diminué, car elle transmettait 60 pour 100 de chaleur de la lampe à modérateur et 20 pour 100 de celle de la spirale.

signer très-exactement la quantité de chaleur qui, dans l'œil humain, parvient à la rétine, bien que nous n'ayons pu opérer particulièrement sur lui ; car, s'il s'agissait de la chaleur de la lampe à modérateur, par exemple, il suffirait de prendre sur la courbe que nous avons construite une abscisse égale à la profondeur de cet œil, qui est en moyenne de 24 millimètres ; l'ordonnée correspondante représenterait, à l'échelle adoptée, la valeur de cette absorption. On trouverait ainsi un nombre fort approché de 8,7.

Plusieurs questions de physiologie pourraient se résoudre au moyen des propositions que nous exposons. On sait, par exemple, que dans le cas de la cataracte opérée soit par extraction, soit par abaissement du cristallin, les malades peuvent recouvrer, en s'aidant de verres très-puissants, l'usage intégral de l'œil opéré ; or on peut se demander si dans ce cas la rétine reste suffisamment protégée contre l'action de la chaleur rayonnante. Remarquant alors que le cristallin absent est remplacé par de l'humeur aqueuse sécrétée extraordinairement et s'appuyant sur l'égalité des thermochroses des milieux de l'œil, on pourra affirmer que la quantité de chaleur qui dans cet œil parvient à la rétine, n'est point changée.

RÉSUMÉ.

1°. Chez les animaux supérieurs, les milieux de l'œil, qui sont d'une transparence si parfaite pour la lumière, possèdent au contraire la propriété d'absorber d'une manière complète les rayons de chaleur obscure, opérant ainsi une séparation des plus nettes entre ces deux espèces de radiations.

2°. Au point de vue physiologique, cette propriété des milieux paraîtra importante sous le rapport de la protection qui en résulte pour la rétine, si l'on considère que dans nos meilleures sources artificielles de lumière (lampe Car-

cel, etc.), l'intensité calorifique de ces radiations obscures est décuple de celle des radiations lumineuses.

3°. Ces radiations obscures s'éteignent en général avec une rapidité extrême dans les premiers milieux de l'œil : pour la source citée, la cornée en absorbe les deux tiers ; l'humeur aqueuse les deux tiers du reste ; de sorte qu'une fraction extrêmement faible se présente aux autres milieux.

4°. Quant à la cause de cette propriété des milieux de l'œil, elle réside tout entière dans leur nature aqueuse ; leur thermochrose est identique à celle de l'eau.

5°. Enfin une dernière réflexion semble naturelle à l'égard de nos sources artificielles de lumière : ne doit-on pas les considérer comme bien imparfaites encore, puisqu'il existe pour les meilleures d'entre elles une si grande disproportion entre les rayons utiles et ceux qui sont étrangers au phénomène de la vision : disproportion qui se retrouve nécessairement entre la dépense totale et celle qui serait théoriquement nécessaire.

HISTORIQUE.

L'œil a été le sujet d'un grand nombre de recherches, et à des points de vue bien divers. Cependant, lorsque j'ai entrepris ce travail (en janvier 1859, et en septembre de la même année, les principales conclusions ont été déposées, dans une lettre cachetée, à l'Académie), je pensais qu'on n'avait jamais essayé de constater, et encore moins de mesurer l'absorption de la chaleur rayonnante dans cet organe. En m'occupant des dernières recherches pour la rédaction de ce travail, j'ai trouvé que M. Tyndall, physicien anglais très-distingué, avait fait une expérience sur l'œil à propos d'un travail sur la thermochrose des gaz (lecture faite à l'Institution royale, 10 juin 1859).

Je désire laisser à M. Tyndall, comme c'est justice, le bénéfice de la priorité de publication pour l'expérience ou les

expériences qu'il a pu faire. Ceci posé, je dirai que ce physicien a reconnu que les rayons calorifiques situés au delà du rouge étaient totalement arrêtés par l'humeur vitrée, et il en conclut que si ces rayons n'excitent pas la sensation de lumière, c'est probablement parce qu'ils ne parviennent jamais à la rétine.

Cette conclusion ne me paraît pas résulter nécessairement de l'expérience ; car, s'il est vrai que ces rayons obscurs ne parviennent pas à la rétine, il faut remarquer que lors même qu'ils y parviendraient, la grande différence de longueur d'onde qu'ils présentent avec les rayons lumineux ne permettrait pas de conclure qu'ils agiraient sur la rétine à la manière des rayons lumineux. Je ferai remarquer, en outre, que ce n'est pas dans l'humeur vitrée que la chaleur rayonnante obscure est absorbée, mais bien dans la cornée et les premiers milieux de l'œil ; lorsque le flux arrive à l'humeur vitrée, il est tellement dépouillé de ses rayons calorifiques obscurs, qu'il ne cède à ce milieu qu'une proportion insignifiante de chaleur.

SUR LES COMBINAISONS DES SUCRES AVEC LES ACIDES OU SACCHARIDES ;

PAR M. BERTHELOT.

Les combinaisons que j'ai formées en faisant agir les sucres sur les acides résultent de l'union directe de leurs composants. Cette union s'opère avec élimination des éléments de l'eau. Dans les principes auxquels elle donne naissance, les propriétés de l'acide et celles du sucre générateur deviennent latentes et ne peuvent reparaître que par suite de la fixation des éléments de l'eau. On sait que tels

sont les caractères les plus essentiels des composés mannitiques et des corps gras neutres, ceux qui les assimilent le plus étroitement aux éthers proprement dits ; ils appartiennent également aux combinaisons des matières sucrées avec les acides. En effet, la formation et le dédoublement de ces combinaisons s'opèrent sous les mêmes influences et dans les mêmes conditions que celles des corps gras neutres ; les propriétés chimiques et physiques de ces deux groupes de principes complexes sont semblables et leur analogie se poursuit jusque dans les rapports généraux qui président à leur composition. Seulement les saccharides sont beaucoup plus altérables et plus difficiles à obtenir que les corps gras neutres et que les composés mannitiques.

Les combinaisons des sucres avec les acides appartiennent à plusieurs séries formées par l'union de 1, 2, 3, 4, et jusqu'à 6 équivalents d'acide, avec un seul équivalent de matière sucrée. Je les désignerai sous le nom de *saccharides*, lequel s'applique aux dérivés de toutes les espèces de sucres.

J'ai exposé les types des formules de ces combinaisons et leurs propriétés dans un ouvrage plus étendu qui a pour titre *Chimie organique fondée sur la synthèse* (1) et qui est consacré à l'étude des méthodes générales à l'aide desquelles l'art chimique peut se proposer de reconstituer de toutes pièces les matières organiques. Renvoyant à cet ouvrage pour le développement des procédés généraux de formation, de décomposition et de métamorphose des saccharides artificiels et naturels, je me bornerai à donner ici l'histoire individuelle de quelques-uns des saccharides neutres que j'ai obtenus par des méthodes artificielles. Les principaux sont ceux que la glucose ordinaire forme avec les acides stéarique, butyrique, acétique et benzoïque.

---

(1) Deux volumes in-8, 1860, chez Mallet-Bachelier, libraire.

1. — *Glucose stéarique :*

$$C^{84}H^{78}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{36}H^{36}O^{4} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

1. La glucose stéarique s'obtient en chauffant à 120 degrés, pendant cinquante ou soixante heures, un mélange d'acide stéarique et de glucose ordinaire, préalablement déshydratée; on peut également employer le sucre de canne ou la tréhalose (1). Si l'on opère avec ce dernier sucre, les conditions de la préparation deviennent même plus favorables, car on peut porter la température jusqu'à 180 degrés.

L'amidon chauffé avec l'acide stéarique à 180 degrés, le ligneux à 200 degrés, fournissent en petite quantité des composés neutres, analogues ou identiques avec la glucose stéarique.

On extrait la glucose stéarique et on la purifie, en suivant la même marche que pour la monostéarine et pour les mannites stéariques. La glucose stéarique ne s'obtient qu'en très-faible proportion.

2. C'est une substance neutre, solide, incolore, cireuse et semblable à la stéarine; sa fusibilité est analogue à celle de cette dernière substance. Sous le microscope, elle présente l'aspect de fines granulations. Elle est très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Toutefois, si on l'agite avec ce dernier menstrue, elle fournit une liqueur opalescente, semblable à une émulsion faible.

D'après l'analyse de la glucose stéarique, préparée avec

---

(1) On identifie ici les combinaisons formées par ces trois sucres, parce qu'elles offrent la même composition et, dans les limites actuelles de l'expérience, les mêmes propriétés. D'ailleurs on sait que les deux derniers sucres indiqués dans le texte fournissent de la glucose sous l'influence des acides. —Sur l'intervention du composé $C^{12}H^{10}O^{10}$ (glucosane) dans les formules de la glucose stéarique et des composés suivants, *voir* l'ouvrage cité plus haut, t. II, p. 275.

le sucre de canne, 100 parties renferment :

Carbone	72,4
Hydrogène.....	11,0
Oxygène.....	16,6
	100,0

La formule

$$C^{34}H^{78}O^{14}$$

exige :

C.....	72,6
H.....	11,2
O.....	16,2
	100,0

3. La glucose stéarique réduit le tartrate cupropotassique. Au contact de l'acide sulfurique concentré, elle prend immédiatement une coloration rougeâtre qui devient presque aussitôt violacée, puis noirâtre.

4. Traitée par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, avec le concours d'une douce chaleur, elle se décompose lentement et produit de l'éther stéarique, une glucose fermentescible et quelques flocons de matières humoïdes.

II. — *Glucose butyrique :*

$$C^{28}H^{22}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,C^{8}H^{8}O^{4} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

1. Ce composé se prépare en chauffant à 100 degrés, pendant cinquante ou soixante heures, l'acide butyrique avec le sucre de canne ou avec la glucose ordinaire, préalablement déshydratée. On l'obtient également à 180 degrés avec la tréhalose.

On extrait et on purifie la glucose butyrique exactement comme la monobutyrine. Entre tous les saccharides artificiels, la glucose butyrique est la combinaison que l'on obtient dans la proportion la plus notable. Cependant cette proportion est encore très-peu abondante.

2. C'est un liquide neutre, oléagineux, épais, jaunâtre, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool aqueux, un peu soluble dans l'eau. Il est excessivement amer. Il tache le papier d'une manière permanente, à la façon des huiles.

Il possède une odeur spéciale, aromatique, d'ailleurs extrêmement faible, même à chaud ; cette odeur rappelle celle de la monobutyrine.

L'analyse de la glucose butyrique, préparée avec la tréhalose, a fourni sur 100 parties :

C.....	55,9
H.....	7,4
O.....	36,9
	100,0

Celle qui a été obtenue avec le sucre de canne a fourni :

C.....	55,2
H.....	7,5
O.....	36,8
	100,0

La formule

$$C^{28}H^{22}O^{14}$$

exige :

C.....	55,6
H.....	7,3
O.....	37,1
	100,0

La glucose butyrique retient opiniâtrément une certaine proportion d'eau, qu'il est difficile de chasser sans altérer la combinaison.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose en développant une odeur de caramel, puis elle brûle sans laisser de cendres sensibles.

4. La glucose butyrique réduit le tartrate cupropotas-

sique et noircit immédiatement au contact de l'acide sulfurique froid.

5. Traitée par l'acide sulfurique dilué, avec le concours d'une douce chaleur, elle se résout en acide butyrique et en glucose fermentescible; en même temps se produit un peu de matière ulmique.

Un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique change la glucose butyrique, soit à froid, soit à 100 degrés, en éther butyrique et en glucose fermentescible.

6. C'est à l'étude de la glucose butyrique que l'on peut rapporter les observations suivantes relatives à des composés analogues.

La dextrine, chauffée à 100 degrés avec l'acide butyrique, fournit une petite quantité d'un composé neutre, comparable ou identique à la glucose butyrique.

Le coton et le papier, délayés dans un mélange d'acides sulfurique et butyrique, produisent des traces d'un composé neutre du même genre.

Enfin, il en est de même du sucre de lait chauffé à 100 degrés avec l'acide butyrique; le composé, formé dans ces dernières conditions, ne doit pas être identique, mais tout au plus isomérique avec la glucose butyrique ordinaire; car il est probable qu'il dérive de la galactose (1).

III. — *Glucose acétique :*

$$C^{36}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} + 6\,C^4H^4O^4 - 6\,H^2O^2.$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant cinquante heures, de la glucose déshydratée, ou du sucre de canne, avec l'acide acétique cristallisable. On l'extrait et on le purifie en suivant la même marche que pour les acétines. Il est très-peu abondant.

---

(1) Je désigne sous ce nom la glucose correspondante au sucre de lait ou lactose.

2. C'est un liquide neutre, huileux, incolore ou à peine jaunâtre, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau. Cependant il ne se mêle pas avec le dernier dissolvant en toutes proportions. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée par le chlorure de calcium; et, à la suite de l'addition de ce sel, la glucose acétique surnage sous forme huileuse.

La glucose acétique possède une amertume extraordinaire et qui rappelle celle de certaines poires gâtées. Elle présente une odeur faible, mais spéciale et comparable à celle des huiles du blé.

L'analyse du produit préparé avec le sucre de canne a fourni sur 100 parties :

Première préparation.

C	52,8
H	5,3
O	41,9
	100,0

Deuxième préparation.

C	51,9
H	5,5
O	42,7
	100,0

Le produit obtenu avec la glucose a fourni :

C	52,0
H	5,3
O	42,7
	100,0

La formule

$$C^{36}H^{22}O^{22},$$

laquelle répond à une glucose hexacétique, exige, pour 100

parties :

C.	52,2
H	5,4
O	42,4
	100,0

3. Chauffée, la glucose acétique jaunit fortement, développe une odeur de caramel, puis elle bout, s'enflamme et brûle sans résidu.

4. Elle réduit le tartrate cupropotassique; elle noircit tout de suite sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Abandonnée au contact de l'atmosphère, elle ne tarde pas à acquérir une réaction acide.

5. L'acide sulfurique dilué la dédouble lentement à 100 degrés en acide acétique et en glucose; une portion de cette dernière substance se trouve changée en matières brunes.

Traitée à une douce chaleur pas un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, la glucose acétique se décompose lentement et produit de l'éther acétique et de la glucose fermentescible.

6. La tréhalose et l'amidon, chauffés à 180 degrés avec l'acide acétique, et la dextrine, chauffée à 100 degrés avec le même acide, produisent des composés neutres analogues au précédent, mais qui n'ont pas été analysés.

Le sucre de lait se comporte de la même manière; son dérivé est probablement distinct de la glucose acétique proprement dite, et dérive de la galactose.

IV. — *Glucose benzoïque :*

$$C^{40}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2C^{14}H^{6}O^{4} - 2H^{2}O^{2}.$$

1. Ce corps s'obtient et se purifie comme le composé précédent.

2. C'est un liquide neutre, médiocrement fluide, doué

d'un goût piquant et un peu amer, soluble dans l'éther et dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau. Il produit sur le papier des taches permanentes.

L'analyse d'un produit préparé avec le sucre de canne a fourni sur 100 parties :

C.....	64,2
H.....	5,3
O.....	30,5
	100,0

La formule

$$C^{40}H^{18}O^{14}$$

exige pour 100 parties :

C.....	64,8
H.....	4,9
O.....	30,3
	100,0

3. Chauffée, la glucose benzoïque dégage une odeur de caramel, puis elle brûle en laissant quelques traces de cendres.

4. Elle réduit le tartrate cupropotassique. Elle noircit à froid sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

5. Traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, avec le concours d'une douce chaleur, elle se dédouble, en produisant de l'éther benzoïque et une glucose fermentescible.

6. On obtient des composés analogues au précédent avec la tréhalose et l'acide benzoïque, à 180 degrés; avec le coton et l'acide benzoïque, à 200 degrés; avec un mélange de coton, d'acide sulfurique et d'acide benzoïque, à la température ordinaire. Mais ces composés, trop peu abondants, n'ont pas été analysés.

A côté de ces saccharides et dans des séries parallèles viennent se ranger divers composés artificiels que j'ai déjà décrits dans le présent recueil (3e série, t. LIV, 1858) : ce sont les combinaisons formées entre l'acide tartrique et les divers sucres.

Il existe un certain nombre de principes naturels qui se dédoublent sous les influences hydratantes en donnant naissance à un sucre et à un acide particulier. La constitution de ces principes semble donc, d'après les épreuves analytiques, rentrer dans la théorie générale. Mais, pour être établie définitivement, cette constitution réclame le concours des épreuves synthétiques que la théorie suggère et dont elle définit la direction.

On peut y rapporter les acides glucosotartrique, glucosocitrique, amygdalique, tannique ; la jalappine, la convolvuline, etc. Mais jusqu'ici on n'a cherché à réaliser la synthèse de presque aucun de ces principes. Les seuls composés artificiels de ce genre qui semblent se retrouver dans la nature sont les acides glucosotartrique et glucosocitrique.

Je montre dans mon livre comment on peut ramener à la théorie générale que je propose les formules des autres principes naturels analogues et leurs dédoublements caractéristiques.

La théorie des saccharides étend plus loin encore ses applications. En effet, les sucres ne s'unissent pas seulement aux acides, mais, en leur qualité d'alcools polyatomiques, ils peuvent encore se combiner avec les autres alcools, et de plus ils peuvent s'associer à la fois aux alcools et aux acides.

Les types des formules de tous ces composés sont les mêmes que ceux des combinaisons des sucres avec les acides ; ils sont analogues à ceux des glycérides. Il serait trop long de les exposer ici : je me bornerai à signaler la combinaison que j'ai obtenue entre l'alcool et la glucose.

V. — *Ethylglucose*.

$$C^{20}H^{18}O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2.$$

1. Ce composé s'obtient comme l'éthylmannite et la diéthyline, c'est-à-dire en chauffant à 100 degrés pendant plusieurs jours un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse. On ouvre ensuite le tube, on en agite le contenu avec de l'éther, on évapore la solution éthérée et on dessèche le produit dans le vide, avec le concours d'une légère chaleur.

2. On obtient ainsi une huile assez colorée, presque insoluble dans l'eau, douée d'un goût amer et d'une odeur faible et agréable, assez analogue à celle du vieux papier. Cette huile est complétement fixe.

L'analyse a fourni pour 100 parties :

C.....	54,9
H.....	7,6
O.....	37,5

La formule

$$C^{20}H^{18}O^{10}$$

exige :

C.....	55,0
H.....	8,2
O.....	36,8

L'hydrogène trouvé est inférieur à la proportion calculée, ce qui tient sans doute à quelque impureté que je n'ai pas réussi à séparer.

Si on agite sa dissolution éthérée avec du noir animal, l'éthylglucose se décolore, mais la presque totalité est retenue par l'agent employé.

3. L'éthylglucose réduit le tartrate cupropotassique.

4. Traitée par l'acide sulfurique dilué, avec le concours du temps et d'une douce chaleur, elle s'est décomposée en

régénérant de l'alcool, une glucose fermentescible et quelques flocons bruns et humoïdes.

Un grand nombre de principes naturels possèdent une constitution analogue à celle de l'éthylglucose. Citons principalement la salicine, l'arbutine, la mélitose et le sucre de canne. On peut encore rapporter à une constitution pareille de nombreux principes très-répandus dans les végétaux, tels que l'esculine, la phillyrine, la fraxine, la convallarine, la digitaline, etc., tous décomposables par hydratation, avec formation de sucre et d'une substance neutre. La formule et la constitution de ces principes ne sauraient être discutées ici, sans donner des détails purement critiques qui sortiraient du cadre de ce Recueil.

Mais on trouvera dans mon livre les développements nécessaires. J'ai cherché à y réunir l'étude des sucres proprement dits, celle des principes analogues, tels que la mannite, la dulcite, la pinite, la quercité, l'érythrite, etc., enfin l'étude de la glycérine et des corps gras neutres, par les liens d'une même théorie générale. La moitié du second volume est consacrée à l'exposition de ces idées et des faits sur lesquels elles s'appuient; ce travail constitue l'un des fragments les plus étendus dans l'œuvre de la reconstitution synthétique des matières organiques, œuvre que je poursuis depuis bien des années et dont je cherche à établir dans mon ouvrage les principes fondamentaux.

ÉTUDES SUR LES MIGRATIONS DU PHOSPHORE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR M. B. CORENWINDER,
Membre de la Société des Sciences de Lille.

PREMIÈRES RECHERCHES.

I.

Dans un Mémoire publié en 1857 dans le Recueil des travaux de la Société des Sciences de Lille, j'ai exposé avec de certains détails les principales modifications chimiques qui ont lieu dans la racine de la betterave pendant la deuxième période de sa végétation.

J'ai démontré dans ce travail qu'au moment du développement des feuilles primordiales, la betterave perd une certaine proportion de sucre qui sert d'aliment aux organes naissants. Ensuite, pendant la période d'accroissement des tiges et des feuilles, le sucre ne diminue pas sensiblement dans la racine, mais il disparaît avec rapidité dès que la graine commence à se former.

Dans ce Mémoire, j'ai prouvé aussi que l'on ne trouve plus d'acide phosphorique dans une racine de betterave dont les graines sont arrivées à maturité. Celles-ci en ont condensé la plus forte proportion, et la tige n'en contient plus qu'une faible quantité, variable suivant les circonstances et quelquefois nulle.

Ces premières observations me parurent assez intéressantes pour m'engager à étudier les migrations du phos-

phore dans d'autres végétaux. Ce sujet, fort étendu, exigera de ma part de nombreuses recherches, mais il me paraît plein d'intérêt, parce que le phospore est, on le sait, l'élément qui accompagne la matière azotée dans toutes les phases de la vie végétale.

II.

Le procédé d'analyse que j'ai suivi dans les recherches suivantes pour doser l'acide phosphorique est celui que j'ai décrit dans le travail que je viens de rappeler.

Pour obtenir les cendres d'une manière normale et régulière, j'ai eu occasion de vérifier souvent combien les précautions prescrites par Saussure sont exactes et rigoureuses. Comme il l'a indiqué, le meilleur procédé pour avoir des cendres blanches, c'est d'exposer les plantes desséchées à une température rouge sombre et de laisser l'incinération se produire lentement, d'elle-même, sans remuer la matière. Si on a l'imprudence d'agiter celle-ci dans l'espoir de hâter l'opération, on n'obtient que de mauvais résultats; la cendre s'agglutine, et il est désormais impossible de l'avoir blanche, sans éprouver des pertes sensibles.

La cendre obtenue, je la traite par l'acide chlorhydrique pur, en excès, j'évapore avec précaution et je dessèche pour rendre la silice insoluble.

Je mets le résidu en digestion avec de l'acide sulfurique étendu pendant vingt-quatre heures.

Ce temps écoulé, je filtre et j'ajoute dans le liquide un excès d'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfate de chaux.

Après une nouvelle filtration, j'évapore le liquide pour chasser l'alcool, et, s'il n'y a pas de fer dans la dissolution, j'en précipite l'acide phosphorique par un mélange, pré-

paré d'avance, de sulfate d'ammoniaque et de magnésie rendu alcalin par un excès d'ammoniaque.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est considéré comme pur, s'il se présente avec cet aspect cristallin qui le caractérise. Sinon, après l'avoir lavé et calciné, je mets en digestion le pyro-phosphate de magnésie dans de l'acide muriatique étendu pendant vingt-quatre heures.

De cette manière, on dissout parfaitement le phosphate; mais la silice reste insoluble, ainsi que les traces de fer inaperçues d'abord. Filtrant et traitant de nouveau par le mélange de sulfate de magnésie et d'ammoniaque, on obtient toujours le précipité cherché sous son aspect cristallin.

Cette dernière précaution, sans laquelle on n'a que des résultats incertains, m'a été obligeamment indiquée par M. Boussingault. J'ai eu souvent occasion d'apprécier combien elle est avantageuse.

Quand la dissolution de cendres contient du fer, je la fais bouillir pendant une heure avec du sulfite de soude et de la potasse caustique.

Je filtre pour séparer la chaux et le fer, je sature le liquide filtré par de l'acide chlorhydrique, et j'en précipite l'acide phosphorique comme précédemment. Il est bien entendu qu'au préalable j'ai rendu la silice insoluble par la dessiccation, et que si le précipité cherché n'a pas l'aspect normal, je le traite comme précédemment.

Je ne crois pas qu'il y ait actuellement dans la science de procédé plus parfait pour doser l'acide phosphorique dans les cendres des plantes que celui que je viens d'indiquer, et qui est du reste parfaitement connu.

III.

Tout le monde sait que Saussure a fait de nombreuses recherches sur les éléments inorganiques des végétaux.

Par la comparaison de ses analyses effectuées sur des plantes récoltées à diverses époques de leur végétation, il a démontré plusieurs faits importants relativement aux variations de l'acide phosphorique dans leur partie minérale.

Cet éminent physiologiste a observé le premier que la feuille d'un arbre contient toujours des cendres chargées de plus de phosphates terreux en sortant de son bouton que dans toutes les époques postérieures de la végétation.

Tout récemment (en 1859) M. Garreau, professeur de botanique à Lille, a confirmé une partie des observations de Saussure. Il a démontré comme lui que les cendres des axes et des jeunes feuilles des bourgeons sont riches en acide phosphorique; il a vu que les tiges herbacées, après maturation des graines, donnent des cendres qui n'en renferment plus que de faibles proportions.

Ce dernier fait est analogue à celui que j'avais observé en 1857 pour la betterave. Je démontrerai de plus, par la suite, que dans certaines circonstances la tige elle-même se dépouille complétement de ses phosphates après maturation des fruits.

Les recherches de Saussure et celles de M. Garreau ont eu pour objet de déterminer toutes les matières salines et terreuses qui existent dans les cendres végétales en des circonstances déterminées. Dans ce travail, je me suis limité à la recherche des phosphates, espérant arriver ainsi à des résultats d'autant plus précis, que mon sujet était plus restreint.

IV.

Les cendres des jeunes pousses de betterave formées sur la racine sont également riches en phosphates. D'après mes

analyses, elles renferment :

Acide phosphorique..... 12,74 pour 100.

Si l'on compare cette quantité à celle qui se trouve dans la racine elle-même, dont les cendres contiennent :

Acide phosphorique. ..... 12,83 pour 100,

on voit que le phosphore contenu dans la racine disparaît probablement dans les premiers moments de la végétation pour concourir, avec la matière azotée, à la nutrition des organes naissants.

Ce qui justifie cette opinion, c'est que les phosphates contenus dans la betterave ne suffisent pas à beaucoup près pour les besoins futurs des graines. D'après des observations que j'ai publiées antérieurement (1), celles-ci peuvent renfermer en totalité cinq à six fois plus d'acide phosphorique, à la maturité, qu'il n'y en avait primitivement dans la racine elle-même. Il est assez difficile de préciser l'époque où ce dernier organe commence à puiser dans le sol les éléments minéraux nécessaires aux feuilles et aux tiges. Cependant je continue une série de recherches sur la végétation, qui me donneront peut-être quelque lumière à ce sujet.

Ainsi que je le rappelais plus haut, la racine de la betterave ne contient plus d'acide phosphorique après la maturité des graines. A cette époque, on peut quelquefois en constater une certaine proportion dans la tige; mais le plus souvent, lorsque la végétation s'est accomplie dans toute sa plénitude, cet acide a disparu en totalité.

Jeunes pois.

Les tiges naissantes de pois sont également riches en phosphates. Dans la cendre des jeunes pousses ayant 6 à

(1) *Journal d'Agriculture pratique*, t. II, p. 238; 1859.

7 centimètres de hauteur, j'ai trouvé :

Acide phosphorique..... 27,46 pour 100.

Après maturité des graines, j'ai constaté dans les cendres des tiges sèches :

Acide phosphorique..... 4,44 pour 100.

Jeunes fèves.

L'analyse des cendres de jeunes fèves, dont les deux premières feuilles seulement étaient épanouies, m'a donné :

Acide phosphorique..... 24,62 pour 100.

Dans des tiges de fèves dont la graine avait atteint une maturité complète, je n'ai pu apprécier à plusieurs reprises que des traces douteuses d'acide phosphorique.

On peut remarquer que ces résultats sont en désaccord, quant à la proportion d'acide phosphorique contenue dans les tiges mûres, avec les chiffres annoncés par d'autres observateurs.

On s'explique facilement cette divergence, en observant que l'épuisement des tiges doit dépendre de la quantité plus ou moins considérable de graines produites et du degré de maturité qu'elles atteignent.

Il est clair que si l'on cueille des pois avant leur maturité, la plante ayant fait une provision de phosphates qui n'est pas utilisée, on doit naturellement en trouver une quantité plus ou moins sensible dans la tige qui a cessé de végéter.

S'il n'y a plus d'acide phosphorique dans des tiges de fèves qui ont accompli leur végétation dans des conditions normales, c'est-à-dire lorsque toutes les graines sont arrivées à maturité, il n'en est pas de même quand on cueille celles-ci prématurément.

Comme on l'a observé déjà, les tissus des plantes dont la végétation est accomplie ne renferment en matières minérales que des sels alcalins, des nitrates, des chlorures, du fer en quantité notable et surtout de la silice et de la chaux. Ces deux dernières substances ne sont assimilées sans doute par les plantes que pour leur donner la rigidité qui leur est nécessaire; ce sont les agents qui forment la charpente osseuse du végétal. L'élément phosphoré, au contraire, ne se fixe pas dans les tissus, il ne fait que les traverser, parce que sa destination est d'un ordre supérieur.

J'ai remarqué aussi que les cotylédons épuisés par le développement des jeunes organes donnent une cendre formée en grande partie de silice et de chaux et dépourvue d'acide phosphorique.

V.

Depuis longtemps on a constaté que les bourgeons naissants, les jeunes végétaux, sont riches aussi en matière azotée. Celle-ci est toujours accompagnée d'une proportion relative de phosphore, et il n'est pas douteux que ces deux éléments sont unis dans le tissu végétal suivant un mode de combinaison encore mystérieux (1).

Si on lave avec de l'eau froide un jeune végétal, on lui enlève facilement une certaine proportion de phosphates alcalins ou terreux.

Si, au contraire, on plonge brusquement dans de l'eau bouillante de jeunes plantes riches en acide phosphorique et en azote, et qu'on entretienne l'ébullition jusqu'à réduction de l'eau au quart de son volume primitif; en évaporant celle-ci séparément ensuite et incinérant le résidu, on voit

---

(1) On sait que depuis longtemps M. Boussingault a fait cette observation importante que toute substance riche en azote est riche aussi en élément phosphoré.

que l'eau a dissous des sels alcalins et des sels de chaux, mais que les phosphates sont restés fixés dans les plantes à peu près complétement.

Il est évident que par cette immersion précipitée on coagule l'albumine végétale, qui retient obstinément les phosphates primitivement combinés avec elle. En lessivant au contraire avec de l'eau froide, la matière albumineuse, soluble dans l'eau, entraîne ces sels dans la dissolution.

On ne peut donc qu'admirer cette prévoyance de la nature qui a fixé dans les jeunes plantes généralement destinées à l'alimentation, à côté de la molécule azotée qui produit la chair musculaire, la molécule de phosphore qui consolide les os. Au contraire, les parties des végétaux impropres à l'assimilation animale sont dépourvues d'acide phosphorique; les cendres du péricarpe ligneux des noix, des amandes, des noisettes, etc., ne sont pour ainsi dire composées que de silice et de chaux, et, comme je l'ai démontré précédemment, toute plante dont la végétation est accomplie se trouve dans le même cas.

Depuis longtemps M. Boussingault s'est assuré que le trèfle, la betterave, le navet, contiennent bien moins d'azote après avoir rendu leurs graines (1), et tout le monde a fait cette remarque que, dans cette condition, les plantes fourragères sont de fort mauvais aliments pour le bétail.

Il est donc de toute légitimité d'établir une solidarité désormais incontestable entre le phosphore et l'azote dans la vie organique, et je crois qu'il n'est pas hasardeux d'admettre, comme je le disais précédemment, que ces deux corps, ou plutôt leurs composés, sont unis dans les tissus vivants suivant un mode de combinaison particulier.

---

(1) Boussingault, *Economie rurale*, t. I, p. 138.

VI.

Les matières végétales que les plantes rejettent à l'extérieur, et qu'on regarde comme des excrétions, donnent des cendres dépourvues d'acide phosphorique. J'ai constaté cela au moins pour la manne et la gomme arabique (1).

Si l'on admet avec la plupart des physiologistes que ces matières sont excrétées par la séve descendante, on peut tirer de cette observation une conclusion importante.

La séve, d'après M. Langlois, renferme une proportion notable de phosphates alcalins ou terreux. Dans l'élaboration de ce fluide nourricier, le phosphore est donc complétement assimilé par la plante, celle-ci ne rejetant au dehors que des matières dépourvues pour elle de principes alibiles et inutiles à son développement (2).

---

(1) D'après quelques auteurs, on trouverait dans la gomme des traces d'azote et de phosphates. Je suis fondé à affirmer que cela n'a pas lieu quand on opère sur de la matière bien transparente et exempte d'impuretés.

(2) En 1853, dans son Mémoire sur les vers à soie, M. Eugène Peligot a déjà émis une opinion analogue.

Après avoir indiqué la composition des cendres des œufs de vers à soie qui renferment beaucoup d'acide phosphorique (53,8 pour 100), ce savant s'exprimait ainsi :

« Cette composition est intéressante à plus d'un titre. Elle montre, une fois de plus, le rôle principal que l'acide phosphorique joue dans la formation des êtres ; elle attribue à la magnésie une fonction plus importante que celle qu'on lui accorde ordinairement. En la comparant à celle des cendres laissées par les vers pris à leurs différents âges, on voit que le travail qui s'accomplit chez l'insecte est un travail incessant d'élimination, qui a pour objet d'écarter peu à peu sous forme de déjections d'une nature très-variée, déjections dont la soie elle-même fait peut-être partie, les substances qui ont servi d'abord à son développement, et de concentrer, à la fin de son existence, celles de ces substances que réclame la reproduction de son espèce. Ces éléments, qu'on peut appeler organisateurs par excellence, sont ceux-là mêmes qu'on rencontre dans toutes les semences, dans les œufs comme dans les graisses ; ils concourent à la formation de tout ce qui naît, de tout ce qui se développe. »

VII.

On sait qu'en broyant de la pulpe de carottes ou de betteraves et en épuisant avec de l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci soit parfaitement limpide, on obtient le tissu cellulaire et fibreux combiné encore avec la pectose et les matières incrustantes.

En incinérant la fibre dans cet état, on trouve dans les cendres de la chaux et de la silice en abondance, mais pas sensiblement de phosphates.

On obtient les mêmes résultats en broyant et lessivant des tiges et des feuilles comme celles du pourpier, de la betterave, etc.

Si l'on considère donc ce tissu cellulaire et fibreux comme constituant le squelette de la plante, il est remarquable de n'y plus trouver de phosphates après un lavage avec l'eau froide seulement.

Si la conclusion n'était pas hasardée, on pourrait dire que les os des animaux et *ceux* des plantes, outre les différences essentielles qui les distinguent, présentent encore cette particularité que les premiers doivent leur solidité à des phosphates terreux, et les seconds à de la silice et de la chaux.

Quoi qu'il en soit, les phosphates sont certainement transportés dans les tissus et ne font pas corps avec eux; en enlevant la matière azotée aux plantes, on leur enlève aussi les phosphates qui, je le répète, ont une existence indépendante des organes (1) et circulent dans les végétaux pour

---

(1) Depuis longtemps M. Payen a prouvé que les matières azotées des plantes ont une existence séparée de celles des tissus. Cet éminent chimiste est parvenu à dissoudre par les alcalis la matière animale, sans produire sur les organes la moindre déchirure.

concourir à des phénomènes d'un ordre plus élevé (1).

Si avec quelques chimistes on distingue les éléments organiques de la végétation en deux principes, le principe pectique et le principe protéique, le premier dépourvu d'azote, le second éminemment azoté, l'expérience qui précède démontre qu'ils sont caractérisés en outre par cette distinction essentielle que ce dernier contient du phosphore en proportion notable et que le premier en est entièrement privé.

VIII.

On a trouvé généralement dans les cendres des plantes marines, les algues, les fucus, etc., de notables proportions d'acide phosphorique. M. Godechens a fait des analyses complètes des cendres de divers fucus des bords de la Clyde, et il y a dosé des proportions d'acide phosphorique variant de 1 à 4 pour 100.

J'ai constaté aussi la présence de cet acide dans les cendres du lichen d'Islande, le zoostère, et dans celles d'une certaine quantité de fucus recueillie sur la jetée de Dunkerque dans une situation où la plante ne pouvait pas puiser des phosphates dans le sol.

Ce n'est évidemment que dans l'eau de mer que ces végétaux trouvent les phosphates qu'ils contiennent, et cependant toutes les analyses connues de l'eau recueillie en différents océans ne font pas mention de traces même de phosphates alcalins ou terreux.

Je n'ai pas pu découvrir non plus d'acide phosphorique dans une forte quantité d'eau salée recueillie dans la mer du Nord, à une lieue de Dunkerque; j'ai même fait des re-

---

(1) Les feuilles sèches qui ont séjourné pendant l'hiver dans les forêts donnent des cendres riches en fer, silice et chaux, mais dépourvues d'acide phosphorique.

cherches sur les croûtes de générateurs de bateaux à vapeur naviguant dans la Manche et dans l'Océan, et j'ai acquis la certitude qu'elles n'en contenaient pas de traces.

Il faut donc admettre que les phosphates sont disséminés dans la mer dans une proportion si faible, qu'elle échappe à nos moyens d'investigation, à la fragilité de notre appréciation chimique.

Dans nos cours d'eau, il est également bien difficile de démontrer la présence des phosphates; on en a trouvé cependant de faibles traces dans la Garonne. Dans des croûtes de générateurs alimentés avec de l'eau de rivière, j'en ai cherché vainement aussi.

Si j'osais émettre une hypothèse à cet égard, je dirais que les phosphates doivent exister dans la mer, en combinaison avec ces matières animales transparentes, gélatiniformes qui proviennent des organismes détruits et qu'on serait tenté d'apercevoir dans l'écume des vagues d'apparence onctueuse qui déferlent sur les côtes. Si l'on pouvait condenser une forte quantité de ces détritus organiques, il n'est pas douteux qu'on y trouverait de l'acide phosphorique.

Dans la mer, et surtout dans nos rivières, nos cours d'eau, il existe certainement des myriades de ces débris organiques de nature variable. Par leur ténuité, leur faible consistance, ils échappent à nos analyses ; mais la quantité en est suffisante, sans nul doute, pour alimenter les végétaux des rivages et ceux qui flottent sur l'Océan.

IX.

La proportion considérable de phosphates qu'on trouve dans les cendres des graines m'a donné l'idée de rechercher ce corps dans le pollen des fleurs. Un premier essai effectué sur les granules polliniques du lis blanc m'a appris

un fait que je crois intéressant : c'est que ces petits organes renferment une proportion considérable d'acide phosphorique, qui dépasse même ce que l'on a trouvé dans le grain de blé.

Le pollen du lis donne une cendre noire, difficile à obtenir comme celle des céréales ; elle est très-alcaline et contient peu de chaux, peu de magnésie, de chlore et de silice ; elle n'est formée pour ainsi dire que de phosphates alcalins.

J'ai trouvé dans 100 parties de pollen à l'état normal :

Acide phosphorique. . . . . 1,45 pour 100.

On se rappelle que Vauquelin a démontré que la liqueur séminale des animaux contient aussi une forte proportion de phosphore. Ce rapprochement entre deux substances qui exercent les mêmes fonctions dans les deux règnes est digne d'attention, et ce qui ajoute encore à l'intérêt de la remarque, c'est que la liqueur séminale donne également une cendre noire, alcaline, pauvre en chaux, magnésie, silice, etc. La proportion de chaux y est cependant plus considérable que dans le pollen des fleurs.

Les cendres des spores du lycopode (*Lycopodium clavatum*) renferment également de l'acide phosphorique en proportion notable ; en opérant sur 5 grammes de matière parfaitement pure et à l'état normal, j'ai obtenu :

Acide phosphorique. . . . . 0,92 pour 100.

Les cendres de ces spores se présentent du reste avec le même aspect que celles du pollen, et, commes celles-ci, elles sont caractérisées par une absence presque complète de chaux, de silice et de magnésie.

Cette présence d'une grande quantité de phosphore dans ces fluides, dans ces organes mystérieux intermédiaires en-

tre la vie qui doit s'éteindre et celle qui va s'épanouir, est bien susceptible de méditation. On ne peut se défendre d'un sentiment de profonde admiration en voyant ce corps doué de propriétés si énergiques assister à toutes les fonctions où l'être se perpétue, où l'existence se transmet.

Les considérations qui précèdent ne doivent être envisagées que comme les préliminaires d'une série d'observations que j'ai entreprises sur le rôle du phosphore dans les phénomènes de la vie et ses migrations diverses dans le règne végétal. Je me propose de continuer mes recherches à ce point de vue dans les organes des plantes à diverses époques de leur développement, dans les plantes de nos rivières ou celles de la mer.

Ainsi que je le disais précédemment, cette manière d'observer la nature en se bornant à l'étude d'un seul ordre de faits est très-fructueuse.

J'ai eu l'occasion de m'en assurer. L'esprit préoccupé de trop d'objets à la fois saisit difficilement les analogies; les détails l'absorbent; la vérité, noyée dans l'éblouissement des phénomènes, apparaît difficilement aux regards. C'est par la division du travail que, dans les sciences comme dans toutes les manifestations de l'activité humaine, on parvient à des découvertes, à des observations qui échappent à l'homme avide d'embrasser à la fois tous les horizons.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Note sur l'action du brome sur l'acide succinique, et sur la transformation des acides succiniques bromés en acides tartrique et malique ; par M. Aug. Kekulé, professeur à l'Université de Gand (1).

Parmi les problèmes qui ont provoqué les recherches des chimistes dans ces derniers temps, il y en a un qui a surtout attiré l'attention de ceux qui s'occupent de chimie organique : c'est la transformation d'un acide organique en un autre acide d'*atomicité* différente, mais contenant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène et ne différant que par la quantité d'oxygène.

J'ai fait connaître en 1858 le premier fait de ce genre, à savoir la transformation de l'acide acétique en acide glycolique par l'intermédiaire de l'acide monochloracétique. Peu de temps après, et indépendamment de mes expériences, MM. Perkin et Duppa ont découvert la même transformation en employant l'acide bromacétique au lieu de l'acide chloracétique. La réaction inverse, réduction d'un acide organique, a été réalisée pour la première fois par M. Ulrich (1859) (2) : c'est la transformation de l'acide lactique en acide propionique par l'action de l'eau et du zinc sur le produit que M. Wurtz avait obtenu peu de temps auparavant en distillant le lactate de chaux avec le perchlorure de phosphore. En 1860 (février), M. Lautemann (3) fit voir que la

(1) Communiqué par l'auteur à l'Académie royale des Sciences de Bruxelles, le 2 juillet 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 228.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 202.

réaction peut s'effectuer d'une manière directe par l'action de l'acide iodhydrique. Le même réactif permit à M. Schmitt (1860, avril) de transformer l'acide tartrique et l'acide malique en acide succinique (1). Dans ces derniers temps enfin, MM. Perkin et Duppa ont démontré (1860, avril) que l'acide succinique peut se transformer par oxydation indirecte en acide tartrique.

J'avais continué, de mon côté, des expériences de ce genre, et j'avais tenté à différentes reprises d'obtenir les acides succiniques bromés, pour les transformer ensuite en acide tartrique et en acide malique. L'action du brome sur l'acide succinique ne m'ayant pas donné de résultats bien nets, j'ai eu recours à d'autres réactions. J'ai essayé, entre autres, de préparer les acides succiniques bromés par l'action du brome sur le succinate d'argent. On sait que M. Peligot a obtenu, par une réaction analogue, l'acide bromobenzoïque. Le brome réagit en effet facilement et à la température ordinaire sur le succinate d'argent, quand on place ces deux corps dans un flacon bouché. Tout l'argent est éliminé sous forme de bromure d'argent, mais il ne se forme pas d'acide bromé. Le produit extrait par l'eau donne, au contraire, de l'acide succinique parfaitement pur (2).

On sait que MM. Perkin et Duppa, pour obtenir l'acide bibromosuccinique, préparent d'abord le chlorure de succinyle; ils le transforment, par l'action du brome, en chlorure de bibromosuccinyle, qui ensuite se dédouble en présence de l'eau en donnant l'acide bibromosuccinique. Cette

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 203.

(2) L'analyse de cet acide m'a donné en centièmes :

	C = 40,2	H = 5,19
L'acide succinique contient	C = 40,6	H = 5,08

méthode, très-ingénieuse d'ailleurs, est de longue haleine, et n'a pas permis jusqu'à présent de préparer l'acide monobromosuccinique. La méthode que j'ai employée est beaucoup plus simple, et permet de préparer à volonté l'acide monobromosuccinique ou l'acide bibromosuccinique. Elle consiste à faire réagir le brome dans des conditions spéciales sur l'acide succinique.

On sait qu'en général les éléments chlore et brome réagissent par substitution quand ils ne sont pas en présence de l'eau qui puisse intervenir dans la réaction; on sait aussi qu'en présence de l'eau il y a le plus souvent oxydation de la substance organique, avec formation d'acide chlorhydrique ou bromhydrique. L'acide succinique fait exception à cette règle : à sec, le brome ne donne pas de réaction nette; en présence de l'eau il y a substitution. Il paraît que c'est la proportion d'eau mise en présence qui détermine surtout la formation de l'acide succinique bibromé ou celle de l'acide monobromé.

Acide bibromosuccinique. — La méthode qui m'a paru la plus avantageuse pour préparer cet acide consiste à chauffer, dans des tubes scellés à la lampe (à 150-180°) (1), 12 parties d'acide succinique avec 33 parties de brome et 12 parties d'eau. (J'ai employé des tubes contenant 12 grammes d'acide succinique et 11 centimètres cubes de brome). Après la réaction, toute la masse est transformée en petits cristaux grisâtres. Quand on ouvre le tube, il s'échappe beaucoup d'acide bromhydrique. Pour purifier le produit, il convient de le laver à l'eau dans le tube même, en ouvrant d'un côté du tube la pointe effilée, de manière qu'il forme une espèce d'entonnoir. Le produit lavé est ensuite dissous dans l'eau bouillante et traité par le charbon

(1) La réaction s'accomplit, mais lentement, même à la température de l'ébullition de l'eau.

animal. Par le refroidissement, on obtient de grands cristaux parfaitement blancs; les eaux mères en donnent de nouveaux par l'évaporation lente ou par le refroidissement des liquides concentrés à chaud.

Dans l'espoir d'obtenir l'acide monobromosuccinique, j'avais chauffé, dans quatre tubes, des mélanges de 20 grammes d'acide succinique avec 11 grammes de brome et 10 grammes d'eau. Une température de 130° avait suffi pour faire disparaître tout le brome. Il y avait dans les tubes deux espèces de cristaux. La partie supérieure contenait de grands cristaux presque blancs, la partie inférieure de petits cristaux d'une couleur brunâtre. Les premiers sont de l'acide succinique ordinaire, les autres de l'acide bibromosuccinique. Je n'ai pas trouvé dans le produit de cette opération de l'acide monobromosuccinique. Il paraît donc que l'action du brome sur l'acide succinique, en présence d'une petite quantité d'eau, donne toujours naissance à l'acide bibromé, même quand on a employé les substances dans des proportions qui correspondent à la formation de l'acide monobromé.

L'acide bibromosuccinique a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^8H^6Br^2O^8 \quad (1).$$

MM. Perkin et Duppa ayant annoncé qu'ils s'occupaient de l'étude des propriétés de cet acide et de ses sels, je ne me suis pas arrêté sur ce sujet. J'ai constaté cependant la transformation du sel d'argent en bromure d'argent et en acide tartrique. Ce sel d'argent se précipite comme le succinate ordinaire; mais il se décompose avec une facilité telle, qu'on ne peut pas l'obtenir à l'état de pureté. Une ébullition peu

(1) C = 12. H = 1. O = 16.

prolongée avec l'eau suffit pour le décomposer en grande partie. Pour extraire l'acide tartrique du produit, j'ai suivi la marche que voici : La solution filtrée a été précipitée par l'acide sulfhydrique, filtrée de nouveau et évaporée pour chasser l'excès de ce réactif; on a ensuite neutralisé par l'ammoniaque, et, après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par évaporation, on a précipité par le chlorure de barium.

Le tartrate de baryte ainsi obtenu a été décomposé par l'acide sulfurique. Par l'évaporation de la solution, on obtient des cristaux d'acide tartrique. L'acide tartrique ainsi préparé, ne paraît pas exercer d'influence sur la lumière polarisée.

Acide monobromosuccinique. — Quand on chauffe de l'acide succinique et du brome avec une quantité plus considérable d'eau que celle que je viens d'indiquer pour la préparation de l'acide bibromé, on obtient l'acide monobromosuccinique. J'ai, en effet, obtenu cet acide en chauffant à 180° un mélange d'acide succinique et de brome dans les proportions nécessaires pour la formation de l'acide bibromé, mais en présence d'une quantité considérable d'eau. Le tube ne contenait pas de cristaux d'acide bibromosuccinique; il était rempli d'un liquide jaune, et on n'y voyait qu'une petite quantité de cristaux bruns groupés en mamelons qui n'étaient autre chose que de l'acide monobromosuccinique. Il y avait une forte pression dans le tube, et le gaz qui s'en est échappé contenait beaucoup d'acide carbonique.

L'acide monobromosuccinique est incolore comme l'acide bibromé, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau; il se dissout même dans l'eau froide en quantité très-considérable. Il cristallise moins facilement que l'acide bibromosuccinique, et les cristaux sont beaucoup plus petits.

L'analyse de l'acide monobromosuccinique m'a donné des

résultats conduisant à la formule

$$C^4H^5BrO^4.$$

L'acide monobromosuccinique précipite le nitrate d'argent. Le sel précipité se décompose avec une facilité extrême, de telle sorte que la solution, filtrée immédiatement après la précipitation, se trouble sur-le-champ par suite de la formation du bromure d'argent. J'ai donc préféré, pour la transformation de cet acide en acide malique, ne pas préparer le sel d'argent par précipitation, mais j'ai introduit de l'oxyde d'argent dans la solution de l'acide. Cet oxyde se transforme rapidement en un sel blanc, qui se décompose, même à froid, et surtout à la température de l'ébullition, avec formation de bromure d'argent. La solution contient de l'acide malique. Pour l'en extraire, j'ai précipité par l'acide sulfhydrique la liqueur filtrée, et je l'ai évaporée au bain-marie. Le résidu de cette évaporation était une masse solide imparfaitement cristallisée. Je l'ai redissoute dans l'eau et j'ai saturé exactement la liqueur par l'eau de baryte. Le sel de baryte ainsi préparé a été évaporé par l'ébullition; un sel amorphe, qui n'était autre que le malate neutre et anhydre de baryte, s'est précipité.

Ce sel est insoluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition; il se dissout facilement dans l'acide nitrique. Cette solution neutralisée par l'ammoniaque donne (après l'élimination de l'excès d'ammoniaque) les réactions du malate d'ammoniaque. Elle réduit le chlorure d'or, et donne, avec l'acétate de plomb, exactement le même précipité que le malate d'ammoniaque ordinaire.

Les relations mentionnées au commencement de cette Note, — transformation des acides tartrique et malique en acide succinique, et transformation inverse de l'acide suc-

cinique en acide tartrique et en acide malique, et dont la dernière a été réalisée par les expériences que je viens de décrire, — ne laissent pas de doute sur les liens de parenté qui rattachent ces deux acides à l'acide succinique, et, par suite, aux autres corps congénères des alcools. Les acides malique et tartrique trouvent donc maintenant leur place naturelle dans le système que beaucoup de chimistes ont adopté dans ces derniers temps, et dont j'ai résumé ailleurs les principes. Ce système est complété dans le tableau suivant, où l'on a placé, à côté des formules générales, les formules de substances connues appartenant à ce groupe :

	ALCOOLS.	ACIDES — MONOBASIQUES.	ACIDES — BIBASIQUES.	ACIDES — TRIBASIQUES.
Monatomiques.	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n+1}\\ H\end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-1} O\\ H\end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-3} O^2\\ H\end{matrix}\right\} O$	
	$\left.\begin{matrix}C H^3\\ H\end{matrix}\right\} O$ Alc. méthylique.	$\left.\begin{matrix}C H O\\ H\end{matrix}\right\} O$ Ac. formique.		
	$\left.\begin{matrix}C^2 H^5\\ H\end{matrix}\right\} O$ Alc. éthylique.	$\left.\begin{matrix}C^2 H^3 O\\ H\end{matrix}\right\} O$ Ac. acétique.		
	$\left.\begin{matrix}C^3 H^7\\ H\end{matrix}\right\} O$ Alc. propylique.	$\left.\begin{matrix}C^3 H^5 O\\ H\end{matrix}\right\} O$ Ac. propionique.	$\left.\begin{matrix}C^3 H^3 O^2\\ H\end{matrix}\right\} O$ Ac. pyruvique (?)	
Biatomiques.	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n}\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-2} O\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-4} O^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$	
		$\left.\begin{matrix}C O\\ K^2\end{matrix}\right\} O^2$ Carbonates.	$\left.\begin{matrix}C^2 O^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Ac. oxalique.	
	$\left.\begin{matrix}C^2 H^4\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Glycol.	$\left.\begin{matrix}C^2 H^2 O\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Ac. glycolique.	$\left.\begin{matrix}C^3 H^2 O^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Ac. malonique.	
	$\left.\begin{matrix}C^3 H^6\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Glyc. propylique.	$\left.\begin{matrix}C^3 H^4 O\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Ac. lactique.	$\left.\begin{matrix}C^4 H^4 O^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ Ac. succinique.	
Triatomiques.	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-1}\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-3} O\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-5} O^2\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$	
		$\left.\begin{matrix}C^2 H O\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ Ac. glyoxylique (?)	$\left.\begin{matrix}C^3 H O^2\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ Ac. tartronique.	
	$\left.\begin{matrix}C^3 H^5\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ Glycérine.	$\left.\begin{matrix}C^3 H^3 O\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ Ac. glycérique.	$\left.\begin{matrix}C^4 H^3 O^2\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ Ac. malique.	
Tétratomiques.	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-2}\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-4} O\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-6} O^2\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-8} O^3\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$
		$\left.\begin{matrix}C^6 H^8 O\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$ Mannitane (?)	$\left.\begin{matrix}C^4 H^2 O^2\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$ Ac. tartrique.	$\left.\begin{matrix}C^6 H^4 O^3\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4$ Ac. citrique (?)
Pentatomiques.	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-3}\\ H^5\end{matrix}\right\} O^5$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-5} O\\ H^5\end{matrix}\right\} O^5$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-7} O^2\\ H^5\end{matrix}\right\} O^5$	
		$\left.\begin{matrix}C^6 H^7 O\\ H^5\end{matrix}\right\} O^5$ Sucre (?)		
Hexatomiques.	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-4}\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-6} O\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$	$\left.\begin{matrix}C^n H^{2n-8} O^2\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$	
	$\left.\begin{matrix}C^6 H^8\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$ Mannite.		$\left.\begin{matrix}C^6 H^4 O^2\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$ Ac. saccharique (?)	

J'ai ajouté les formules de plusieurs substances encore trop peu étudiées pour qu'on puisse les classer d'une manière certaine; ces substances sont marquées du signe (?).

Je rappellerai à cette occasion que les substances appartenant au type eau et contenant des radicaux formés par le carbone et l'hydrogène seulement, sont des alcools et ne possèdent pas de caractères acides bien prononcés. Les substances contenant des radicaux oxygénés, au contraire, échangent facilement l'hydrogène du type contre des métaux et sont de véritables acides. Je ferai remarquer, en outre, que les acides contenant *un* atome d'oxygène dans le radical sont *monobasiques;* les acides contenant *deux* atomes d'oxygène dans le radical sont *bibasiques;* et ainsi de suite. On voit par là que la BASICITÉ d'un acide ne dépend pas du nombre d'atomes d'hydrogène typique que le corps contient, mais du nombre d'atomes d'oxygène contenus dans le radical. La *basicité* d'un acide est donc indépendante de son *atomicité*.

Transformation de l'acide succinique en acide tartrique; par MM. Perkin et Duppa (1).

Nous avons fait remarquer récemment (2) que MM. Perkin et Duppa ont appelé les premiers l'attention des chimistes sur les relations qui existent entre les acides succinique, malique et tartrique. Ils sont parvenus à mettre en

(1) *Philosophical Magazine,* t. XX, p. 50, n° 130; juillet 1860. La communication de MM. Perkin et Duppa a été faite à la Société Chimique de Londres, le 19 avril 1860. Depuis que cette Note a été rédigée, le travail original des auteurs a paru dans le *Quarterly Journal of the Chemical Society,* t. XIII, p. 102. Nous en donnerons un extrait dans le prochain numéro des *Annales;* mais nous n'avons pas voulu faire paraître le travail de M. Kekulé sans mentionner en même temps la découverte antérieure de MM. Perkin et Duppa.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LIX, p. 204.

évidence ces relations par une expérience inverse de celle qui a été faite récemment par M. R. Schmitt (1) et par M. Dessaignes. Ces derniers chimistes ont converti l'acide tartrique en acide succinique. MM. Perkin et Duppa ont transformé l'acide succinique en acide tartrique. Cette transformation a été réalisée à l'aide de l'acide *dibromosuccinique*. Lorsque le sel d'argent de cet acide est soumis à l'ébullition avec de l'eau, il se décompose en formant du bromure d'argent et de l'acide tartrique :

$$\underbrace{C^8H^2Br^2Ag^2O^8}_{\text{Dibromosuccinate d'argent.}} + 4\,HO = \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + 2\,AgBr \quad (2).$$

Cette transformation est exactement analogue à celle de l'acide monochloracétique en acide glycolique, et s'accomplit par la substitution du résidu HO^2 à chaque atome de brome de l'acide dibromosuccinique.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 203.
(2) C = 6. H = 1. O = 8.

ÉTUDES SUR LE COLZA,

Considéré dans ses différentes parties, à diverses époques de son développement;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE,
Membre correspondant de l'Institut,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Caen.

Présentées à l'Académie dans la séance du 5 mars 1860.

De toutes les plantes cultivées sous nos climats tempérés, il n'en est peut-être pas une seule dont la culture ait pris, en aussi peu de temps, une aussi grande extension que celle du colza (*Brassica campestris*, *Brassica oleracea*), et cependant cette plante ne paraît pas avoir été l'objet d'études positives en rapport avec son importance. Placé par les circonstances dans un pays où le colza est la source d'un mouvement agricole, commercial et industriel considérable, j'avais porté, depuis plusieurs années, mon attention sur cet important objet d'études, et c'est le résultat des recherches nombreuses auxquelles je me suis livré, que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie. Mon travail, quoiqu'un peu volumineux, n'est pas aussi complet que je l'aurais désiré; si je me suis décidé à le présenter aux agronomes dans cet état d'imperfection, c'est afin de profiter de leurs bienveillantes critiques, que je sollicite, pour le compléter d'une manière plus satisfaisante.

Je me suis proposé, dans ce travail, de suivre, à diverses époques du développement du colza, la production et la répartition, dans ses différentes parties, de la matière organique, des substances azotées, et des principes minéraux les plus importants.

Cette recherche n'offre pas un grand intérêt tant que la

tige n'a pas encore acquis un certain développement, et avant l'époque où la végétation progresse avec activité, parce qu'alors les feuilles constituent, sous le rapport de la masse, l'organisme dominant de la plante. J'ai donc cru devoir attendre, pour la soumettre à mes investigations, que sa tige eût acquis déjà un notable développement; la hauteur moyenne des sujets qui m'ont servi était, au moment des premières observations, d'environ 55 centimètres comptés depuis la surface du sol jusqu'au sommet de la tige sur laquelle les boutons floraux étaient déjà très-apparents.

Pour faciliter mes recherches, j'avais choisi, dans un champ de colza d'une assez grande régularité, une étendue d'environ 2 ares, qui m'avait paru plus uniforme encore que le reste du champ; puis, dans cette parcelle réservée, j'ai marqué, au moyen d'un bout de lacet noir qui fut noué très-lâche, une quarantaine de pieds qui m'ont paru satisfaire le mieux possible à toutes les conditions d'égalité indispensables pour les expériences de comparaison que je me proposais de faire : c'est parmi ces quarante pieds que je prenais, à chaque époque d'observation, les quatre plantes sur l'ensemble desquelles devaient porter mes analyses. Lorsque j'ai pris mon dernier échantillon, j'ai voulu reconnaître jusqu'à quel point il était permis de compter sur mes premières prévisions d'égalité dans les lots destinés à l'analyse; au lieu de prendre quatre plantes de colza, j'en ai pris huit, et après les avoir coupées à la hauteur du collet de la racine, j'en ai fait deux lots de chacun quatre plantes, et la pesée de chacun de ces deux lots m'a donné les résultats suivants, immédiatement après la coupe :

Poids du 1er lot.....	4025	grammes.
Poids du 2e lot.....	4042	»

La différence insignifiante de 17 grammes ne représente que 0,42 pour 100 du poids total, c'est-à-dire moins d'un

demi pour 100 ; elle eût été double ou triple, qu'elle eût encore mérité d'être considérée comme insignifiante.

C'est après s'être entouré de toutes ces précautions que l'on a pris successivement le quadruple échantillon d'essai :

1°. Le 22 mars 1859, alors que la plante, parvenue à 55 centimètres de hauteur, était bientôt sur le point de fleurir ;

2°. Le 2 avril : la plante était en fleur, et sa hauteur moyenne atteignait 95 centimètres ;

3°. Le 6 mai, alors que la plante était complétement défleurie : sa hauteur moyenne était de $1^m,22$;

4°. Le 6 juin : la plante était déjà très-avancée, sa hauteur était moyennement de $1^m,36$;

5°. Enfin le 20 juin : la plante avait encore gagné 1 ou 2 centimètres ; les siliques jaunissaient et les dernières feuilles avaient disparu entièrement ; le reste du champ devait être coupé le lendemain par le propriétaire de la récolte.

Chacun des échantillons destinés aux expériences était divisé de la manière suivante :

1°. Racines, coupées immédiatement au-dessus du collet, et dépouillées aussi bien que possible de la terre interposée dans le chevelu ;

2°. Tiges et rameaux, tronqués à 2 centimètres au-dessous de la plus basse fleur ou de la plus basse silique, et complétement dépouillées de leurs feuilles ;

3°. Extrémités des rameaux munies de leurs fleurs ou de leurs siliques pleines ;

4°. Feuilles vertes ;

5°. Feuilles jaunes tombantes ou tombées.

Chacune de ces parties, prise sur les quatre plantes, était l'objet d'un examen spécial, après avoir été desséchée à l'étuve jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnassent le même résultat ; et comme il eût été difficile de soumettre à une analyse rigoureuse la totalité de la matière ainsi obtenue,

elle était moulue et réduite en poudre, à l'aide d'une égrugette à sarrasin, et mélangée avec soin pour la rendre homogène, ce qui permettait de n'opérer que sur des poids restreints et de multiplier les essais sur chaque matière ainsi traitée. Comme il était difficile d'éviter l'absorption d'un peu d'humidité pendant qu'on divisait la matière, on en soumettait à l'étuve un échantillon qui permettait de tenir compte, dans les analyses, de cette petite quantité d'humidité. Presque toutes les analyses ont été répétées deux fois, et les résultats n'étaient définitivement admis que lorsqu'ils étaient suffisamment concordants. Comme il serait trop long et fastidieux de lire les détails de chacune des nombreuses analyses qui constituent la base de ce travail, je vais me borner ici à en réunir les principaux résultats sous forme de tableaux qui permettront en outre de saisir plus facilement les rapports que peuvent offrir entre eux ces divers résultats.

Chapitre Ier.

Distribution de la matière organique sèche dans les différentes parties de la plante; proportion de matière sèche produite par un hectare.

Pour nous placer de prime abord à un point de vue plus en rapport avec les considérations agronomiques, nous évaluerons immédiatement, au moyen des données qui résultent de nos analyses, le produit d'un hectare de colza dont la récolte serait entièrement composée de plantes comme celles qui ont servi de base à nos études, et nous pouvons affirmer que les rendements ainsi obtenus n'ont rien d'excessif et sont quelquefois dépassés dans notre plaine de Caen.

Nous avons admis que l'hectare était couvert de 40 000 pieds de colza, ce qui porterait l'espacement à environ 50 centimètres en tous sens.

J'ai pensé que la connaissance du poids à l'état vert des différentes parties, prises aux diverses époques d'observation, pouvait offrir aussi quelque intérêt. Je les ai réunis dans un premier tableau ci-après :

TABLEAU N° 1.

Poids de la matière verte rapportée à l'hectare, et prise au moment même de la récolte.

DATES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillees et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	POIDS total.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
22 mars.....	4700	8760	1560	15050	"	30070
2 avril...	4700	11900	2210	12880	1190	32880
6 mai.....	5710	25070	11140	7350	4370	53630
6 juin.....	5930	20490	22470	430	1370	50690
20 juin.....	6100	20180	20070	"	"	46350

Malgré la diminution progressive du poids des feuilles, nous voyons le poids de la récolte *verte* augmenter considérablement jusqu'au 6 mai, époque à laquelle elle atteint son maximum pour redescendre ensuite jusqu'à l'époque de la récolte pratique.

Il serait difficile de tirer de nombreuses conséquences réellement pratiques de ces données, parce que la proportion d'eau n'est pas la même à ces différentes époques, ni même dans les différentes parties des plantes qui font l'objet d'une seule et unique observation. C'est ce dont il sera facile de se convaincre à l'inspection du tableau qui suit, n° 2.

TABLEAU N° 2.

Proportions de matière sèche par kilogramme de matière verte.

DATES des observations.	RACINES	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	MOYENNE pour la plante entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars.	170	108	133	116	"	123
2 avril	191	110	146	125	126	131
6 mai.	225	154	134	124	208	158
6 juin.	195	160	173	153	504	181
20 juin.	195	148	250	"	"	198

Ce tableau nous montre que si, dans certaines parties de la plante, la proportion de matière sèche contenue dans 1 kilogramme éprouve des variations un peu irrégulières, on voit, au contraire, en considérant la plante entière, la proportion de matière sèche contenue dans un poids donné de matière verte éprouver un accroissement de plus en plus considérable, sans interruption, et par conséquent la plante devenir de moins en moins aqueuse ; ce qu'il était jusqu'à un certain point permis de prévoir, bien qu'il ne fût pas permis de l'affirmer d'une manière certaine.

Si nous cherchons maintenant, soit pour la plante entière, soit pour chacune des parties dans lesquelles nous l'avons divisée, la quantité de matière organique sèche produite sur 1 hectare, aux diverses époques de nos observations, et l'aliquote de matière sèche par kilogramme qui appartient à chacune de ces parties, nous arrivons à des résultats qui sont consignés dans les tableaux n° 3 et n° 4 ci-après :

TABLEAU N° 3.

Matière sèche produite sur un hectare.

DATES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	RÉCOLTE entière.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
22 mars.	816	943	208	1745	"	3712
2 avril.	898	1310	323	1610	150	4291
6 mai.	1285	3861	1493	911	907	8457
6 juin.	1156	3278	3887	66	814	9201
20 juin.	1189	2987	5018	"	"	9194

TABLEAU N° 4.

Aliquote, par kilogramme de matière sèche, imputable à chaque partie.

DATES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	TOTAL.
	gr	gr	gr	gr	gr	
22 mars.	220	254	56	470	"	1000
2 avril.	209	305	75	376	35	1000
6 mai.	152	457	176	108	107	1000
6 juin.	126	356	422	7	89	1000
20 juin.	129	325	546	"	"	1000

A partir du moment où la formation de la graine est assurée, nous voyons le poids de la matière sèche des feuilles, à peu près stationnaire jusque-là, diminuer rapidement; nous voyons une diminution analogue, mais moins rapide, se manifester, jusqu'à l'époque de la maturité, dans

la partie des tiges comprises entre le collet de la racine et les plus basses siliques.

Nous voyons, au contraire, les extrémités des rameaux munis de leurs siliques augmenter de poids rapidement; cette augmentation, du 22 mars au 6 mai, avait été de 600 pour 100; à partir du 6 mai jusqu'au 20 juin, c'est-à-dire en six semaines, cette partie de la plante éprouve encore un accroissement de poids de 235 pour 100.

Les résultats qui précèdent vont nous permettre encore d'évaluer l'augmentation du poids de la matière organique sèche pour 1 hectare, dans l'espace de vingt-quatre heures, soit dans la plante entière, soit dans chacune de ses parties, pendant les intervalles de temps qui séparent les époques de nos observations. Nous avons inscrit dans le tableau n° 5 les nombres qui expriment cet accroissement diurne. Lorsque, au lieu d'un accroissement, c'est une diminution qui se manifeste, on l'exprime en faisant précéder du signe — le nombre correspondant.

Tableau n° 5.

Accroissement diurne du poids de la matière organique sèche pour un hectare.

INDICATION des périodes de temps.	RACINES.	TIGES nues et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
Du 22 mars au 2 avril	7,45	33,36	10,46	—12,27	13,64	52,64
Du 2 avril au 6 mai.....	11,38	75,03	34,41	—20,56	22,26	122,53
Du 6 mai au 6 juin.....	—4,16	—18,81	77,23	—27,26	— 3,00	24,00
Du 6 au 20 juin.	2,36	—20,78	80,79	— 4,71	—58,14	— 0,50
Accroissement moyen du 22 mars au 20 juin. ..	4,14	22,71	53,44	—19,39	"	60,91

Il n'est pas nécessaire de faire un grand effort d'esprit pour comprendre la possibilité d'un accroissement diurne quelconque de telle ou telle partie de la plante ou de la plante entière ; mais il n'en est plus de même, lorsqu'il s'agit d'une diminution, et surtout quand cette diminution coïncide avec un accroissement de la plante entière.

Et d'abord, nous pouvons observer encore une fois que cette diminution n'a jamais lieu pour les sommités des rameaux munis de leurs fleurs ou de leurs siliques pleines, et qu'on ne l'observe que sur les feuilles, sur les parties intermédiaires de la plante ou sur les parties inférieures.

Qu'on ne s'imagine pas que la diminution du poids de la matière organique des feuilles puisse être uniquement attribuée à la chute ou à la dispersion d'un certain nombre d'entre elles qui auront pu échapper à l'observation.

Tout le monde est à même de voir que les feuilles, au moment où leur rôle naturel est accompli, tendent à se dessécher, même sur la plante, avant leur chute ; mais avant de se flétrir, avant de se séparer du sujet qu'elles avaient pour mission de nourrir, les feuilles lui cèdent une partie de leur propre substance, et l'on ne saurait donner une idée plus juste et plus saisissable du rôle des feuilles étagées successivement comme ici sur les diverses parties de la tige d'une plante, qu'en le comparant au jeu d'une de ces chaînes à godets alternatifs qui servent à élever l'eau, en se la déversant successivement les uns dans les autres, jusqu'à ce qu'elle soit parvenue au réservoir supérieur destiné à la recevoir.

La diminution de poids qu'éprouve la tige, même en s'allongeant, ne peut s'expliquer autrement que par un phénomène de transport dont nous retrouverons encore la trace et les effets dans les chapitres de ce travail consacrés à la répartition des principes azotés ou des substances minérales.

Le temps d'arrêt qui s'observe à l'époque de la maturité

correspond principalement à la mortification des feuilles qui paraissent être les organes aspirateurs les plus actifs, les plus énergiques, et par suite les principaux agents de ces transports de substance organisable.

Les nombres que nous avons cités précédemment se rapportent à des plantes de belle venue, mais ne présentant rien d'extraordinaire sous ce rapport; il ne sera sans doute pas sans intérêt de citer ici, comme termes de comparaison, des résultats qui ne représentent peut-être pas encore les limites extrêmes de poids d'une récolte pratique de colza. Ces nombres se rapportent à des plantes venues la même année, et cueillies le même jour, dans des champs peu éloignés l'un de l'autre.

TABLEAU N° 6.

Récoltes d'un hectare supposé couvert de 40000 pieds.

ÉPOQUES DES OBSERVATIONS.		POIDS de la récolte verte, racines comprises.	MATIÈRE sèche par kilogr.	POIDS TOTAL de matière organique sèche de la récolte.
		kil	gr	kil
11 mai 1857. En fleurs.	Le plus fort..	86004	106	9807
	Le plus faible.	6791	141	1007
8 juin. Complétement défleuri.	Le plus fort. .	111452	144	16567
	Le plus faible.	7144	180	1297
30 juin. Au moment de la récolte.	Le plus fort..	85544	227	19396
	Le plus faible.	6585	330	2173

Ces résultats numériques nous montrent qu'il est possible d'obtenir, dans des conditions convenables, des produits plus que doubles de ceux sur lesquels ont porté plus spécialement nos recherches.

Nous voyons encore ici, comme dans le tableau n° 2 de la page 134, la proportion de matière organique sèche con-

tenue dans chaque kilogramme de matière verte, augmenter avec l'âge, et cela tout aussi bien dans les plantes faibles que dans les plantes les plus vigoureuses. Nous voyons même que cette proportion de matière sèche est plus considérable dans les plantes faibles que dans les plantes les plus fortes, ce que nous avions déjà eu l'occasion de constater dans un assez grand nombre de plantes, et particulièrement dans la betterave, dans le trèfle, dans la luzerne et dans le sainfoin.

Chapitre II.

Production des principes azotés dans le colza et distribution de ces principes dans les différentes parties de la plante, à diverses époques de son développement.

Proportion d'azote combiné produit par un hectare dans une récolte de colza.

De même que pour l'étude du développement de la matière organique sèche, nous examinerons d'abord ce qui existe dans la plante verte et fraîche, au moment où elle est extraite du sol, puis ce que renferment la plante et ses différentes parties, lorsqu'on les a dépouillées de toute l'humidité qu'elles peuvent abandonner par une complète dessiccation.

Nous nous sommes assuré, par un examen spécial, qu'à part quelques traces négligeables de nitrate trouvées deux ou trois fois dans les feuilles, l'azote contenu dans les plantes de colza était engagé dans des combinaisons organiques, ce qui nous a permis de faire usage, pour le doser, de l'ingénieux procédé proposé par M. Peligot.

TABLEAU N° 7.

Azote par kilogramme de matière verte.

ÉPOQUE des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	2,141	2,10	7,78	3,14	"	2,911
2 avril.....	2,31	1,83	7,36	3,25	1,95	2,847
6 mai.	1,70	1,43	4,46	3,56	2,31	2,455
6 juin.....	1,27	1,11	3,81	4,71	5,01	2,442
20 juin.....	0,98	0,66	4,87	"	"	2,523

Nous voyons, par les nombres qui précèdent, que la proportion de matière azotée diminue constamment dans la racine, prise à l'état vert, depuis le moment de la floraison jusqu'à l'époque de la maturité; que cette diminution s'élève, pour un poids constant de matière, à plus de 60 p. 100. Cette diminution est plus considérable encore dans les tiges étêtées dépouillées de leurs feuilles.

Dans les rameaux munis de leurs fleurs ou de leurs siliques pleines, cette diminution est beaucoup moins rapide et se change en une légère augmentation, à l'approche de la maturité.

Enfin, dans les feuilles actives ou dans les feuilles mortes, la richesse en azote suit une marche constamment ascendante.

Si, au lieu de considérer chaque partie séparément, nous considérons la plante entière, nous voyons que la proportion d'azote y subit de beaucoup moins grandes variations, qu'elle diminue lentement jusqu'aux approches de la maturité, époque à laquelle apparaît une légère augmentation.

Mais hâtons-nous de dire qu'en observant ainsi la plante

à l'état vert ou naturel, il est un élément dont on ne tient pas exactement compte, et qui, dans les questions pratiques, mérite cependant d'être pris en très-sérieuse considération : c'est la proportion réelle de matière organique sèche, qui n'est pas la même aux différentes époques, ni dans les différentes parties de la plante.

Nous allons réunir dans le tableau qui suit, n° 8, les données relatives à la richesse en azote de la matière complétement privée d'eau, soit dans la plante entière, soit dans ses diverses parties.

TABLEAU N° 8.

Azote par kilogramme de matière sèche.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	12,6	19,54	58,51	27,1	"	23,67
2 avril..... ..	12,1	16,6	50,4	26,1	15,0	21,73
6 mai.....	7,57	9,28	33,25	28,7	11,7	15,54
6 juin.....	6,51	6,92	22,0	24,25	8,43	13,49
20 juin.....	5,01	4,49	19,48	"	"	12,74

Ici nous voyons la diminution porter à la fois sur toutes les parties, et par conséquent se manifester dans la plante entière elle-même, à mesure qu'elle avance vers la maturité; si les feuilles vertes paraissent nous offrir une légère exception, c'est qu'elles constituent la partie la moins homogène de la plante, celle qui est la plus sensible aux influences atmosphériques pendant les diverses phases de son développement.

Ici encore il importe de bien établir la distinction qui existe entre la *proportion relative* de matière azotée con-

tenue dans un poids déterminé et constant, dans 1 kilogramme par exemple de la plante entière ou de chacune de ses parties, et la *quantité absolue* que renferme une récolte entière, car le tableau suivant, n° 9, va nous montrer qu'en général à cette diminution relative correspond une augmentation absolue de la quantité d'azote organisé dans la plante entière.

TABLEAU N° 9.

Azote combiné renfermé dans la récolte produite par un hectare.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	RÉCOLTE entière.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
22 mars 1859. .	10,28	18,42	11,84	47,30	"	87,84
2 avril.....	10,86	21,75	16,26	42,02	2,33	93,22
6 mai.	9,73	35,83	49,63	26,16	10,07	131,40
6 juin.	7,53	22,69	85,52	1,60	6,86	124,19
20 juin.	5,96	13,41	99,77	"	"	117,11

Nous voyons la quantité totale d'azote contenue dans les racines diminuer progressivement, en même temps que la masse totale de matière organique réelle augmente dans cette partie de la plante.

Dans les tiges étêtées dépouillées de leurs feuilles, nous voyons la quantité totale d'azote augmenter jusqu'à l'époque de la formation des graines pour diminuer ensuite et descendre au-dessous de la quantité qui s'y trouvait au moment de la première observation, tandis que le poids de la matière sèche triple dans le même laps de temps.

Les sommités des rameaux seuls offrent un accroissement

constant et toujours considérable, depuis la première jusqu'à la dernière observation.

Si, dans la récolte entière, nous voyons, à partir de l'observation du 6 mai, la quantité totale d'azote diminuer, il est naturel de l'attribuer à ce que, dans les dernières observations, une partie des feuilles mortes ont disparu et n'ont pu être recueillies.

Il est assez curieux de voir qu'en négligeant dans l'observation du 6 juin la quantité d'azote contenue dans ces feuilles mortes, on retrouve exactement la même quantité totale d'azote dans la récolte du 6 juin et dans celle du 20 juin, malgré les grandes différences que l'on observe dans les différentes parties, ce qui semble indiquer qu'à partir de la première de ces deux époques les principes azotés de l'organisme de la plante, abstraction faite des transformations qu'ils y peuvent encore subir, n'éprouvent plus d'accroissement important, mais obéissent à une action qui tend à les entraîner de la base de la plante vers la partie supérieure.

Si nous cherchons maintenant, pour chaque kilogramme d'azote total, quelle est l'aliquote qu'il convient d'imputer à chacune des parties de la plante, à chacune des époques de nos observations, nous trouvons des résultats qui sont consignés dans le tableau suivant, n° 10, et qui nous permettent d'envisager encore à un nouveau point de vue cette répartition de l'azote dans la plante.

TABLEAU N° 10.

Aliquote, par kilogramme d'azote total, imputable aux diverses parties de la plante.

ÉPOQUES des observations.	RACINES	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	TOTAL.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	117	210	135	588	"	1000
2 avril.....	116	233	174	451	26	1000
6 mai.....	74	272	378	199	77	1000
6 juin.....	61	183	688	13	55	1000
20 juin.....	51	114	835	"	"	1000

Ce que le tableau précédent nous offre de plus remarquable, c'est que les sommités des rameaux, au moment de la maturité, *contiennent plus des quatre cinquièmes de l'azote* de la récolte entière, tandis qu'elles ne représentent guère que *la moitié* du poids de la matière sèche.

Si nous calculons, comme nous l'avons fait pour la matière sèche, les variations du poids total de l'azote, dans l'espace de vingt-quatre heures, soit dans la plante entière, soit dans les diverses parties, pendant les intervalles de temps qui ont séparé les époques de nos observations successives, en affectant du signe — les résultats qui représentent une diminution, voici ce que nous trouvons :

TABLEAU N° 11.

Variation diurne du poids de l'azote contenu dans la récolte d'un hectare et dans chaque partie.

INTERVALLES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Du 22 mars au 2 avril.....	53	303	402	—480	211	490
Du 2 avril au 6 mai.....	— 33	414	981	—466	227	1123
Du 6 mai au 6 juin	— 72	— 424	1158	—824	—103	— 232
Du 6 au 14 juin.	—112	— 663	875	—114	—490	— 505

La diminution subie par la plante entière, dans les deux derniers intervalles d'observation, doit être imputée, en partie à la perte des feuilles, en partie aux altérations spontanées qu'ont pu éprouver celles-ci.

Si nous cherchons à répartir entre les feuilles et les plantes effeuillées la totalité de l'azote que contient la récolte, nous voyons l'aliquote imputable aux feuilles diminuer rapidement jusqu'à l'époque de la maturité.

TABLEAU N° 12.

Répartition de l'azote de la récolte entre les feuilles et les plantes effeuillées.

ÉPOQUES des observations.	AZOTE TOTAL DE LA RÉCOLTE		ALIQUOTE PAR KILOGRAMME D'AZOTE	
	Dans les feuilles.	Dans les plantes effeuillées	Imputable aux feuilles.	Imputable aux plantes effeuillées.
	kil	kil	gr	gr
22 mars 1859.	47,30	40,54	538	462
2 avril.....	44,35	48,87	477	523
6 mai.....	36,23	95,17	276	724
6 juin.....	8,46	115,73	68	932
20 juin.....	"	117,11	"	1000

Lorsque, dans le chapitre précédent, nous examinions la production et la répartition de la matière organique sèche, nous avons fait observer que les résultats formant la base principale de ce travail se rapportaient à des récoltes n'ayant rien d'excessif, et nous avons cité, à cette occasion, des récoltes pratiques qui s'écartaient beaucoup, soit en plus, soit en moins, de celles qui avaient servi à nos principales recherches ; nous allons donner ici (dans le tableau n° 13) les proportions d'azote contenues dans ces récoltes, pour un hectare, en considérant séparément la plus forte et la plus faible.

TABLEAU N° 13.

EPOQUES DES OBSERVATIONS.		AZOTE par kilogr. de matière verte.	AZOTE par kilogr. de matière sèche.	AZOTE contenu dans la récolte d'un hectare.
		gr	gr	kil
11 mai 1857.	Le plus fort. .	3,37	31,8	312,7
Colza en fleurs.	Le plus faible.	2,93	20,8	20,9
8 juin.	Le plus fort. .	2,92	20,3	344,5
Complétement défleuri.	Le plus faible.	2,59	14,4	19,42
30 juin.	Le plus fort. .	3,88	17,1	337,45
Au moment de la récolte.	Le plus faible.	5,58	16,9	37,1

Nous voyons, par les nombres ci-dessus, que la proportion d'azote contenue dans une récolte de colza, peut s'élever à l'énorme proportion de plus de 300 *kilogrammes par hectare*.

Si, dans ces récoltes exceptionnellement fortes, la masse totale de l'azote varie beaucoup moins que dans nos récoltes de 1859, c'est que la proportion des feuilles, aux époques des deux premières observations, y était beaucoup plus considérable, et que la richesse en azote des feuilles est assez élevée.

CHAPITRE III.

Détermination de la nature et des proportions des principes minéraux les plus importants dans le colza.
Distribution de ces principes dans les différentes parties de la plante, à diverses époques de son développement.
Proportions de ces substances prélevées sur un hectare de terre consacrée à la culture de cette plante.

Au commencement de nos recherches, nous avons éprouvé d'assez grandes difficultés pour éviter la fusion des cendres

de certaines parties du colza, notamment de celles des racines et des tiges effeuillées, parce que, sous l'influence d'une température trop élevée, les sels alcalins que contiennent en forte proportion ces cendres en facilitaient la fusion. Il en résultait pour la silice une combinaison plus intime, qui en rendait la séparation beaucoup plus longue et plus difficile pendant l'analyse. Je suis parvenu à éviter cet embarras en réglant mieux le feu de la grande moufle dans laquelle se faisaient les incinérations. En surveillant attentivement l'opération, surtout lorsque la matière organique est presque entièrement brûlée, on parvient sans trop de peine à conserver à la cendre un état pulvérulent éminemment favorable à la combustion des dernières traces de charbon dont j'ai rarement eu à tenir compte.

Nous avons constaté, dans la plupart des cas, la présence d'assez notables proportions de chlorures et des proportions généralement moindres de sulfates; mais le dosage exact de ces substances, dans les végétaux, nécessite le plus souvent des précautions spéciales, pour en éviter la perte pendant l'incinération. Comme pour le but que nous nous proposions, nous n'avions pas cru devoir nous astreindre à ces précautions minutieuses, nous n'avons pas cru pouvoir donner ici des dosages qui doivent être entachés d'erreurs, dont l'importance pourrait varier d'une opération à l'autre, et par suite rendre toute comparaison illusoire. Nous ne donnerons que les proportions des cendres, d'acide phosphorique, de chaux, de sels alcalins divers dosés par différence et réunis le plus souvent à une *petite quantité* de magnésie.

Les résultats ainsi obtenus se trouvent rassemblés dans la série des tableaux qui vont suivre.

Tableau n° 14.

Cendres par kilogramme de matière verte.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	12,89	10,28	13,67	15,13	"	13,27
2 avril.....	11,50	10,20	14,39	16,55	22,56	13,66
6 mai.	15,27	11,06	11,62	24,99	62,04	17,42
6 juin.....	12,48	11,55	13,38	44,11	194,52	17,66
20 juin.	14,08	9,94	18,80	"	"	14,30

Tableau n° 15.

Cendres par kilogramme de matière sèche.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859 .	75,85	95,23	102,81	130,41	"	107,92
2 avril.	60,23	92,69	98,59	132,42	179,02	104,31
6 mai.	67,87	71,84	86,73	201,57	280,98	110,24
6 juin.....	63,98	72,17	77,36	288,30	327,48	97,56
20 juin.....	72,23	67,19	75,22	"	"	72,22

TABLEAU N° 16.

Quantités de cendres fournies par la récolte d'un hectare.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	RÉCOLTE entière.
	kil	kil	kil	gr	gr	kil
22 mars 1859. .	61,8	89,80	21,38	227,56	"	400,63
2 avril.....	54,08	121,42	31,84	213,19	26,85	447,38
6 mai.....	87,35	277,37	129,48	183,63	254,84	941,26
6 juin.....	73,96	236,57	285,15	18,69	266,56	880,93
20 juin.....	85,88	200,69	377,45	"	"	664,02

TABLEAU N° 17.

Aliquote, par kilogramme de cendres, imputable à chacune des parties de la plante.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	
22 mars 1859. .	155	224	53	568	"	1000
2 avril.....	121	271	71	476	61	1000
6 mai.....	92	295	137	195	281	1000
6 juin.....	84	269	324	21	302	1000
20 juin.....	129	302	569	"	"	1000

Les tableaux qui précèdent (n°s 14 à 17) nous montrent que la proportion des substances minérales contenues, soit dans un kilogramme de racines vertes, soit dans un kilogramme de racines complétement privées d'humidité, n'éprouve que des variations de peu d'importance pendant les trois der-

niers mois de végétation du colza ; cependant, lorsqu'il s'agit de la totalité de la récolte de ces racines produites sur une surface donnée, sur un hectare par exemple, la quantité totale des matières minérales augmente en même temps que la masse de matière organique sèche.

Si nous considérons ce qui se passe dans la partie moyenne de la tige, nous voyons que la proportion des matières minérales contenues dans chaque kilogramme de substance verte n'éprouve que des variations insignifiantes, que cette proportion diminue dans la plante sèche à mesure qu'on avance vers la maturité, tandis que la totalité des principes minéraux contenus dans cette partie d'une récolte entière après avoir éprouvé, jusqu'au moment où la formation de la graine est assurée, une augmentation rapide et considérable, tendrait à diminuer ensuite jusqu'à l'époque de la maturité.

Dans la partie supérieure de la plante (sommités des rameaux portant leurs fleurs ou leurs siliques pleines), la richesse en principes minéraux n'éprouve une augmentation sensible, à l'état vert, qu'aux approches du terme de la végétation ; la matière organique sèche de cette partie de la plante devient de moins en moins riche en principes minéraux et cependant, par suite du grand accroissement qu'elle éprouve dans son poids, cette partie de la plante fournit, en somme, quand on examine la récolte entière, une quantité totale de principes minéraux qui, au moment de la maturité, est près de *dix-huit fois* plus considérable qu'elle ne l'était trois mois auparavant.

La richesse des feuilles actives, soit à l'état vert, soit à l'état sec, éprouve un accroissement continu, et cependant, par suite de la diminution de la masse de ces feuilles, le poids des substances minérales fournies par la récolte entière éprouve lui-même une diminution très-considérable. L'accroissement de la proportion des substances minérales que nous avons trouvée dans les feuilles mortes peut s'expliquer, à l'état vert, par une dessiccation spontanée plus

complète, à l'état sec, par la destruction ou la perte partielle de la matière organique.

Enfin, dans la plante entière, nous voyons la matière minérale suivre également une marche ascendante, jusqu'à ce que la masse des organes foliacés diminue de poids, et décroître ensuite jusqu'à la maturité.

Nous devons ajouter, cependant, qu'une partie de la matière des feuilles mortes ayant été soustraite à l'observation, surtout à la dernière époque, les nombres qui s'y rapportent dans la plante entière ne présentent pas tout à fait la même garantie d'exactitude.

Etudions maintenant les variations qu'éprouve, dans l'espace de vingt-quatre heures, la masse des principes minéraux contenus dans la récolte produite par un hectare, en considérant soit la plante entière, soit chacune de ses parties, pendant les intervalles de temps qui séparaient les époques de nos observations : nous affecterons du signe —, dans le tableau n° 18 qui représente ces variations, les résultats qui correspondent à une diminution.

Tableau n° 18.

Variation diurne du poids des matières minérales dans la récolte et dans chacune de ses parties.

INTERVALLES des observations	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Du 22 mars au 2 avril.....	— 710	2874	951	—1306	2441	4250
Du 2 avril au 6 mai.....	978	4586	2872	— 869	6705	14526
Du 6 mai au 6 juin.....	— 432	—1345	5022	—5320	378	— 1946
Du 6 au 20 juin.	851	—3262	6593	—1699	"	—19719

La répartition de la matière minérale de la récolte entière entre les feuilles et les plantes effeuillées nous conduit aux résultats que l'on trouve consignés dans le tableau n° 19.

TABLEAU N° 19.

ÉPOQUES des observations.	RÉPARTITION DES MATIÈRES MINÉRALES		ALIQUOTE PAR KILOGRAMME DE MATIÈRE MINÉRALE	
	Dans les feuilles.	Dans les plantes effeuillées.	Imputable aux feuilles.	Imputable aux plantes effeuillées.
	kil	kil	gr	gr
22 mars 1859.	227,6	173,6	568	432
2 avril.....	240,0	207,4	537	463
6 mai.....	438,5	502,8	476	524
6 juin.....	285,2	605,7	323	677
20 juin.....	"	664,0	"	1000

Le dernier tableau nous montre que, dans la plante supposée dépouillée de toutes ses feuilles, la matière minérale augmente constamment depuis le moment de l'apparition des boutons à fleur jusqu'à l'époque de la maturité.

Nous terminerons ces comparaisons par l'indication de matières minérales qui peuvent se trouver dans des récoltes d'une force exceptionnelle, comme celle dont il a déjà été question (p. 138 et 147).

TABLEAU N° 20.

RÉCOLTES exceptionnellement fortes.	CENDRES par kilogramme de matière verte.	CENDRES par kilogramme de matière sèche.	CENDRES contenues dans la récolte d'un hectare.
	gr	gr	kil
11 mai 1857. — En fleurs...	13,93	131,4	1289
8 juin. — Complétement défleuri.....	15,62	108,5	1798
30 juin. — Au moment de la récolte.....	18,25	80,4	1560

Nous laissons au lecteur le soin de tirer les conclusions de ces résultats, qui se rapportent à des circonstances qui se produisent de temps en temps dans la pratique.

Acide phosphorique.

En étudiant spécialement la proportion et la répartition de l'acide phosphorique dans le colza, dans ses différentes parties, aux diverses époques auxquelles ont eu lieu nos observations, nous sommes arrivé à des résultats qui peuvent se résumer ainsi (tableaux n°s 21, 22 et 23) :

TABLEAU N° 21.

Acide phosphorique par kilogramme de matière verte.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	1,60	1,10	2,41	1,17	"	1,61
2 avril.	1,70	1,23	2,30	1,21	1,33	1,37
6 mai.....	1,81	1,24	2,09	1,64	1,48	1,56
6 juin.....	1,40	0,71	2,11	1,95	0,68	1,42
20 juin.....	1,40	0,52	3,22	"	"	1,80

Nous voyons que la richesse en acide phosphorique n'éprouve que des changements peu sensibles dans les racines; que ces changements sont beaucoup plus importants dans les tiges effeuillées et étêtées ; que dans les unes et dans les autres l'accroissement se manifeste jusqu'à la formation assurée de la graine, pour faire place ensuite à une diminution jusqu'à la maturité. Dans la partie supérieure de la plante, au contraire, il y a un faible décroissement de la richesse en phosphate jusqu'à la formation de la graine, et ensuite augmentation, jusqu'au terme de la végétation de la plante, de sorte que la richesse minima de cette région paraît correspondre à la richesse maxima des deux parties précédentes. Cette dernière circonstance permet d'expliquer le peu de variation qu'éprouve, sous ce rapport, la plante considérée dans son entier.

Tableau n° 22.

Acide phosphorique par kilogramme de matière sèche.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	9,40	10,17	18,12	10,06	"	13,09
2 avril..... ..	8,91	11,17	15,76	9,72	10,53	10,48
6 mai.....	8,05	8,06	15,56	13,23	7,20	9,85
6 juin.....	7,18	4,42	12,18	12,73	1,17	7,82
20 juin.....	7,19	3,50	12,88	"	"	9,09

La proportion d'acide phosphorique contenue dans 1 kilogramme de matière sèche diminue constamment dans les racines, dans les tiges effeuillées et étêtées, dans la partie supérieure de la plante et dans la plante entière elle-même

où, cependant, elle éprouve un notable accroissement à l'époque de la maturité.

TABLEAU N° 23.

Acide phosphorique contenu dans la récolte d'un hectare.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	RÉCOLTE entière.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
22 mars 1859..	7,67	9,59	3,77	17,56	"	38,59
2 avril.....	8,00	14,64	5,09	15,65	1,58	44,96
6 mai.....	10,35	31,14	23,23	12,06	6,53	83,31
6 juin.....	8,30	14,50	47,34	0,84	0,95	71,93
20 juin.....	8,32	10,45	64,66	"	"	83,43

Nous voyons encore ici la quantité d'acide phosphorique de la récolte augmenter, dans les racines et dans les tiges nues et étêtées, jusqu'à la formation de la graine, pour diminuer ensuite jusqu'à l'époque de la maturité; mais la diminution se fait encore sentir sur la masse des tiges, alors qu'elle a cessé dans les racines.

Ce qui paraît surtout mériter de fixer notre attention, c'est que *les tiges nues et étêtées, après avoir* PLUS QUE TRIPLÉ DE POIDS, *ne contiennent guère plus d'acide phosphorique au moment de la dernière observation, qu'elles n'en contenaient au moment de la première, trois mois auparavant.*

Nous n'attribuerons pas la même importance aux observations comparatives qui pourraient être faites sur les feuilles actives ou flétries, parce que les feuilles vertes des dernières observations ne sont plus celles des premières, et n'en ont ni complétement la forme ni la position sur la plante; c'est également aux feuilles qu'il faut attribuer les

irrégularités qu'on observe dans l'accroissement de la quantité d'acide phosphorique contenue dans la récolte prise sur un hectare, aux diverses époques d'observation.

C'est surtout dans la partie supérieure de la plante que l'accroissement est considérable, puisque en moins de trois mois la quantité d'acide phosphorique contenue dans cette partie de la récolte est devenue 20 *fois plus considérable qu'elle ne l'était au début des observations.*

Cherchons maintenant quelle est, sur un poids donné d'acide phosphorique, l'aliquote qu'il convient d'attribuer à chacune des parties de la plante, d'après sa richesse propre. On trouvera les résultats de ce calcul dans le tableau n° 24.

TABLEAU N° 24.

Aliquote, par kilogramme d'acide phosphorique, imputable à chacune des parties de la plante.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	
22 mars 1859 ..	199	248	97	456	"	1000
2 avril.....	178	326	113	348	35	1000
6 mars.....	124	374	279	145	78	1000
6 juin.....	115	202	658	12	13	1000
20 juin.....	100	125	775	"	"	1000

L'aliquote imputable aux racines diminue constamment; celle qu'on peut attribuer aux tiges nues et étêtées augmente d'abord jusqu'à la formation de la graine, pour diminuer ensuite considérablement; enfin celle qui concerne les sommités des rameaux portant leurs fleurs ou leurs si-

liques pleines augmente constamment au point de devenir 8 fois plus considérable après trois mois de végétation.

Voyons maintenant comment se répartit l'acide phosphorique entre les feuilles et le reste de la plante.

TABLEAU N° 25.

ÉPOQUES des observations.	ACIDE PHOSPHORIQUE DE LA RÉCOLTE ENTIÈRE.		ALIQUOTE PAR KILOGRAMME D'ACIDE PHOSPHORIQUE	
	Feuilles.	Plantes effeuillées.	Imputable aux feuilles.	Imputable aux plantes effeuillées.
	kil	kil	gr	gr
22 mars 1859.	17,56	21,03	456	544
2 avril.....	17,23	27,73	383	617
6 mai... ...	18,59	64,72	223	777
6 juin.	1,79	70,14	25	975
20 juin.....	"	83,43	"	1000

Nous voyons ici qu'en faisant abstraction des feuilles, l'accroissement de la quantité d'acide phosphorique contenue dans les plantes effeuillées ne présente plus aucune irrégularité; il se fait avec une assez grande rapidité pour que, dans l'espace de trois mois, cette quantité soit quadruplée.

Nous terminerons cette recherche de l'acide phosphorique par l'indication des quantités qu'on en peut trouver dans des récoltes exceptionnellement belles, et par celle du prélèvement que peuvent exercer ces récoltes sur une surface d'un hectare.

TABLEAU N° 26.

RÉCOLTES exceptionnellement belles.	ACIDE PHOSPHORIQUE par kilogramme de matière verte.	ACIDE PHOSPHORIQUE par kilogramme de matière sèche.	ACIDE PHOSPHORIQUE dans la récolte entière.
	gr	gr	kil
11 mai 1857. — En fleurs....	1,18	11,12	109,0
30 juin. — Au moment de la récolte.....	1,80	7,94	154,1

Dans des conditions comme celles que nous venons de citer, une récolte de colza, racines comprises, prélèverait, sur le sol qui l'aurait nourrie, plus de 154 kilogrammes d'acide phosphorique; elle en prélèverait encore plus de 139 kilogrammes sans les racines, c'est-à-dire coupée au-dessus du collet, à la manière ordinaire.

DE LA CHAUX CONTENUE DANS LE COLZA ET DANS SES DIFFÉRENTES PARTIES.

TABLEAU N° 27.

Chaux par kilogramme de matière verte.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859..	2,348	1,482	3,453	5,138	"	3,542
2 avril.....	2,242	2,717	3,616	5,415	10,282	3,806
6 mai.....	3,022	2,743	3,067	10,993	17,715	5,178
6 juin.....	2,584	3,013	5,126	21,628	50,229	4,864
20 juin.....	3,336	2,856	5,885	"	"	4,223

TABLEAU N° 28.

Chaux par kilogramme de matière sèche.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	13,81	13,72	25,96	44,29	"	28,80
2 avril.	11,74	24,70	24,77	43,32	81,60	29,06
6 mai.	13,43	17,81	22,89	88,65	85,17	32,77
6 juin.	13,20	18,83	29,63	141,36	84,56	29,36
20 juin.....	17,11	19,30	23,54	"	"	21,33

TABLEAU N° 29.

Distribution, entre les différentes parties de la plante, de la chaux contenue dans la récolte obtenue sur un hectare.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	RÉCOLTE entière.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
22 mars 1859. .	11,27	12,94	5,40	77,29	"	106,90
2 avril.	10,54	22,18	8,00	69,73	12,24	122,69
6 mai.	17,26	68,75	34,15	79,76	77,25	277,17
6 juin...	15,26	61,74	115,18	9,33	68,83	270,34
20 juin.....	20,35	57,65	118,12	"	"	196,12

Dans la plante considérée dans son entier soit à l'état vert, soit à l'état sec, nous voyons la proportion de chaux tendre vers un maximum, au moment de la formation des graines, et décroître ensuite jusqu'à l'époque de la maturité.

A cette même époque de maximum correspond, au contraire, soit à l'état vert et frais, soit à l'état sec, un minimum de richesse en chaux dans la partie supérieure de la plante.

Considérées à l'état vert ou à l'état sec, les feuilles actives contiennent, sous un poids constant, des proportions de chaux de plus en plus considérables.

Si, dans les feuilles mortes prises à l'état brut, nous voyons la proportion de chaux subir une augmentation rapide, nous voyons, au contraire, rester sensiblement constante la proportion de chaux contenue dans chaque kilogramme de ces mêmes feuilles complétement privées d'humidité.

Voyons maintenant, sur un poids donné de chaux contenue dans la récolte, quelle est l'aliquote afférente à chacune des parties que nous avons considérées.

TABLEAU N° 30.

Aliquote, par kilogramme de chaux, imputable à chacune des parties de la plante.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859.	105	121	50	724	"	1000
2 avril.....	86	181	65	568	100	1000
6 mai.....	62	248	123	288	279	1000
6 juin.....	56	228	426	35	255	1000
20 juin.....	103	294	603	"	"	1000

Cherchons maintenant comment se fait la répartition de la chaux contenue dans la récolte, entre les feuilles et les tiges complètes dépouillées de leurs feuilles, mais tenant

encore à leurs racines, et voyons ensuite, à l'aide de ces données, quelle est, à chacune de nos époques d'observation, l'aliquote imputable aux feuilles et celle qu'il convient d'imputer au reste de la plante (tableau n° 31).

TABLEAU N° 31.

ÉPOQUES des observations.	CHAUX CONTENUE DANS LA RÉCOLTE ENTIÈRE D'UN HECTARE.		ALIQUOTE PAR KILOGRAMME DE CHAUX	
	Feuilles.	Plante effeuillée.	Dans les feuilles.	Dans les plantes effeuillées.
	kil	kil	gr	gr
22 mars 1859.	77,29	29,61	724	276
2 avril.	81,97	40,72	668	332
6 mars.	157,01	120,16	567	433
6 juin.	76,16	194,18	290	710
20 juin.	"	196,12	"	1000

Nous voyons, comme il était permis de s'y attendre, la quantité totale de chaux contenue dans la plante dépouillée de ses feuilles aller constamment en croissant, et cet accroissement devenir de moins en moins rapide, à mesure que diminue la masse des organes foliacés. Nous voyons également décroître successivement, à mesure que croît la plante, l'aliquote de chaux imputable aux feuilles, et par conséquent s'accroître d'autant l'aliquote afférente à la plante dépouillée de ses feuilles.

Terminons cette étude de la distribution de la chaux dans les diverses parties du colza par l'indication des prélèvements qui peuvent être faits sur un hectare par des récoltes d'une réussite exceptionnelle, comme celles dont il a déjà été plusieurs fois question dans le cours de ce travail.

TABLEAU N° 32.

RÉCOLTES exceptionnellement belles.	CHAUX par kilogramme de matière verte.	CHAUX par kilogramme de matière sèche	CHAUX dans la récolte entière.
	gr	gr	kil
11 mai 1857. — En fleurs....	3,069	28,01	274,9
30 juin. — Au moment de la récolte.....	4,490	19,78	383,6

Ces résultats nous montrent que, pour atteindre à ce degré de prospérité, le colza demande un sol qui contienne, sous une forme parfaitement assimilable, une raisonnable proportion de principes calcaires.

Sels alcalins divers, carbonates, chlorures, sulfates, contenus dans les cendres du colza. Distribution de la masse de ces sels (réunis) dans chacune des parties de la plante, aux diverses époques auxquelles ont été faites les observations.

J'avais d'abord commencé le dosage séparé de la soude et de la potasse ; mais je n'ai pas tardé à reconnaître qu'outre les difficultés inhérentes à ces dosages, la proportion de soude, ou plutôt la proportion des composés du sodium était soumise à des variations plus grandes et moins régulières que celles de la potasse, variations que je suis porté à attribuer à la présence d'un léger excès de sel marin dans nos terres peu distantes de la mer.

Par ordre d'importance ou d'abondance, les sels alcalins se classeraient dans l'ordre suivant : d'abord des *carbonates*, en second lieu des *chlorures*, et ensuite des *sulfates* généralement beaucoup moins abondants que les précédents. Nous avons déjà fait observer, en parlant des difficultés de l'incinération, que les cendres de certaines parties

du colza avaient une grande tendance à se vitrifier, par suite de l'abondance des sels alcalins qu'elles renferment, et nous verrons, dans la suite de ce travail, que le colza sec peut contenir, en *potasse et soude caustique*, plus de 2 pour 100 de son poids, et plus du quart du poids de ses cendres.

TABLEAU N° 33.

Sels alcalins fournis par chaque kilogramme de matière verte prise dans les différentes parties de la plante.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	6,604	7,141	6,492	4,438	"	5,681
2 avril.	6,509	6,258	5,773	4,946	1,129	5,585
6 mai.	5,702	5,854	5,375	4,346	4,896	5,465
6 juin.....	4,863	5,851	3,761	3,521	5,411	4,758
20 juin.....	4,807	4,703	5,710	"	"	5,144

Nous avons de même réuni, dans le tableau n° 34, la proportion de sels alcalins fournie par chaque kilogramme de matière sèche.

TABLEAU N° 34.

Sels alcalins par kilogramme de matière sèche.

ÉPOQUES des observations.	RACINES	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	38,85	66,12	48,81	38,26	"	46,19
9 avril.....	34,08	56,89	39,54	39,57	8,96	42,63
6 mai.....	25,34	38,01	40,11	35,05	23,54	34,59
6 juin.....	24,94	36,57	21,74	23,01	9,11	26,29
20 juin.....	24,65	31,78	22,84	"	"	25,98

La comparaison des nombres qui précèdent nous montre qu'en laissant de côté les feuilles mortes dont l'état précis de maturité offre quelque incertitude, la proportion de sels alcalins contenus dans le colza, soit que l'on considère la plante à l'état vert, soit qu'on l'examine à l'état sec, va constamment en diminuant depuis l'époque de l'apparition des boutons à fleurs jusqu'à la maturité, et cela aussi bien dans la plante entière que dans chacune de ses parties prises isolément.

Voyons maintenant la quantité totale de ces principes qu'une récolte prélève sur un hectare, à chacune de nos époques d'observations.

TABLEAU N° 35.

Sels alcalins prélevés sur un hectare pour une récolte de colza.

ÉPOQUES des observations.	RACINES	TIGES effeuillées et étêtées.	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	RÉCOLTE entière.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil
22 mars 1859. .	31,72	62,35	10,15	66,76	"	170,98
2 avril.....	30,60	74,52	12,77	63,71	1,34	182,94
6 mai.	32,61	146,75	59,88	31,93	21,35	292,52
6 juin.	28,83	119,88	84,50	7,41	1,52	242,14
20 juin.	29,31	94,91	114,61	"	"	238,83

Malgré l'accroissement du poids des racines, la proportion de sels alcalins qui s'y trouvent varie peu et tend plutôt à diminuer qu'à augmenter. Dans la partie moyenne de la plante, la quantité de ces sels que renferme une récolte entière augmente jusqu'à la formation des graines, pour diminuer ensuite assez rapidement jusqu'à la maturité.

Enfin, la quantité de sels alcalins contenus dans la partie supérieure de la plante augmente constamment jusqu'à la maturité.

Cherchons maintenant l'aliquote de sels alcalins qui concerne chaque partie de la plante.

TABLEAU N° 36.

Aliquote, par kilogramme de sels alcalins, imputable à chaque partie de la plante.

ÉPOQUES des observations.	RACINES.	TIGES effeuillées et étêtées	SOMMITÉS des rameaux avec fleurs ou siliques.	FEUILLES vertes.	FEUILLES mortes.	PLANTE entière.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
22 mars 1859. .	185	365	59	391	"	1000
2 avril	167	407	69	348	9	1000
6 mai	111	502	205	109	73	1000
6 juin	119	495	349	31	6	1000
20 juin	123	397	480	"	"	1000

Nous terminerons par une répartition des sels alcalins entre les feuilles et le reste de la plante, à chacune des époques de nos observations, et nous verrons ensuite, à l'aide de ces données, quelle est, dans chacune de ces circonstances, l'aliquote des sels alcalins imputable aux feuilles d'une part, et à la plante effeuillée de l'autre.

TABLEAU N° 37.

ÉPOQUES des observations.	SELS ALCALINS CONTENUS DANS LA RÉCOLTE D'UN HECTARE.		ALIQUOTE PAR KILOGRAMME DE SELS ALCALINS	
	Feuilles.	Plantes effeuillées.	Dans les feuilles.	Dans les plantes effeuillées.
	kil	kil	gr	gr
22 mars 1859.	66,76	104,22	391	609
2 avril.	65,05	117,89	357	643
6 mai.	53,28	239,24	182	828
6 juin.....	8,93	233,21	37	963
20 juin.....	"	238,83	"	1000

Nous voyons la masse totale de ces sels s'accroître jusqu'au moment de la formation de la graine, dans les tiges effeuillées, puis rester à peu près stationnaire jusqu'à l'époque de la maturité de la plante.

Chapitre IV.

Influence de la mise en javelle, au moment de la récolte.

Dans notre plaine de Caen, lorsqu'on fait la récolte du colza, la graine n'a pas encore pris la teinte brune qui caractérise sa complète maturité; une grande partie de la graine est encore nuancée de rouge au moment de la coupe; il s'en trouve même encore qui commence à peine à prendre cette nuance rouge, et qui est encore presque entièrement verte.

On abandonne alors sur le sol ce colza incomplétement mûr, en javelles formées de 10 à 15 plantes, suivant leur force, pendant un temps variable, ordinairement compris entre 10 et 15 jours, après lesquels on procède au battage. La plante se dessèche, et presque toute la graine prend une teinte brune plus ou moins foncée.

Que s'est-il passé dans la plante pendant ces 10 ou 15 jours? Quel changement a subi chacune de ses parties? Quelles transformations ont éprouvées leurs principes constitutifs?

Il y a là un vaste champ d'études à parcourir, études non moins intéressantes au point de vue agronomique qu'au point de vue purement scientifique de la physiologie végétale.

Lorsqu'on pense que la plante, au moment de la coupe, contient encore les *quatre cinquièmes* de son poids d'eau et seulement *un cinquième* de matière sèche, et qu'au moment du battage elle ne renferme plus qu'environ 25 à 30 p. 100 d'eau, il est tout naturel de croire que, pendant cette dessiccation, il doit se faire encore, dans les canaux où se

meuvent les liquides séveux, un transport de matières par suite duquel la constitution chimique de la plante peut éprouver des modifications sensibles.

Je ne suis pas en mesure d'aborder aujourd'hui la question dans toute sa généralité ; je ne l'aurais même pas abordée du tout, si je n'avais pas rencontré, dans le cours de mes recherches, des faits qui sont venus modifier profondément mes prévisions ; je n'en citerai qu'un seul.

Je m'étais figuré que, pendant cette dessiccation en javelles, la partie supérieure de la plante, les extrémités des rameaux qui portent les siliques et leurs graines, devaient s'enrichir de matières azotées aux dépens du reste de la tige, et, en vue de m'assurer de l'exactitude du fait, j'instituai l'expérience suivante : Ayant coupé, le 20 juin 1859, huit pieds de colza au moment de la récolte, j'en formai deux lots de chacun quatre plantes, en les assortissant le mieux possible de manière à satisfaire à cette double condition : 1° que la partie des tiges comprises entre le collet et les premières siliques fût d'un poids visiblement supérieur dans l'un des deux lots ; 2° que le poids présumé des sommités des rameaux portant les siliques pleines différât peu.

Les quatre plantes constituant le lot supérieur en poids furent mises en javelle dans un lieu sec, à l'ombre, de manière que la dessiccation fût moins rapide qu'au milieu des champs ; on retournait cette petite javelle tous les jours, afin de rendre la dessiccation plus uniforme. Au bout de neuf jours, le colza étant assez sec pour être battu, on a séparé les sommités des rameaux avec les siliques et la graine, et on a examiné les tiges à part.

Dans le second lot, cette séparation fut faite immédiatement après la coupe, de manière à éviter toute possibilité de transport de substance d'une partie à l'autre.

Voici, après la complète dessiccation à l'étuve, quels

étaient les poids des différentes parties, en matière sèche :

	Tiges.	Sommités des rameaux avec les siliques pleines.
Lot mis en javelle.....	367gr,4	495gr,2
Lot non mis en javelle...	298gr,7	501gr,7

Les conditions dans lesquelles j'avais cherché à me placer m'avaient paru propres à favoriser les transports de substances au delà de ce qu'ils doivent être dans la pratique ordinaire.

En soumettant à l'analyse les deux parties de chaque lot, en vue de constater sa richesse en azote combiné, voici ce que j'ai trouvé :

	Azote par kilogramme de matière sèche.	
	Tiges.	Sommités des rameaux avec siliques pleines.
Lot mis en javelle.....	4gr,22	19gr,45
Lot non mis en javelle..	4gr,49	19gr,48

Il n'est guère possible, en présence de ces résultats, d'admettre que, pendant la dessiccation et la maturation en javelles, il s'effectue un transport sensible de principes azotés de la tige ou de ses ramifications vers la partie supérieure de la plante, comptée à partir des premières siliques.

Et cependant, ici, la masse de principes azotés contenus dans les tiges était plus considérable dans celles du lot mis en javelle que dans l'autre; puisque dans le premier, sur 1 kilogramme d'azote contenu dans les plantes, l'aliquote imputable aux tiges s'élevait à 139 grammes, tandis que, dans le dernier lot, cette aliquote s'élevait à 121 grammes seulement.

Enfin dans le premier lot la quantité réelle d'azote contenue dans les tiges était représentée par 1gr,550, tandis qu'elle était représentée par 1gr,341 seulement dans le dernier lot.

Si nous ne sommes pas suffisamment autorisés pour admettre un transport de matières azotées pendant la mise en javelle dans les plantes vigoureusement développées, ne semble-t-il pas permis de présumer que ce transport est encore moins probable dans les plantes faibles, qui sont généralement beaucoup moins aqueuses que les autres au moment de la récolte ?

Si l'on considère d'ailleurs qu'à l'époque de la coupe du colza, sur 1 kilogramme d'azote, l'aliquote imputable aux tiges n'est qu'environ la huitième partie de l'azote total de la plante, que la presque totalité des matières azotées se trouve alors concentrée dans la partie supérieure de celle-ci, nous trouvons dans ce fait de nouvelles raisons de croire que, pour ce qui concerne les principes azotés, si leur élaboration peut n'être pas encore complète au moment de la coupe du colza, le transport des matières premières destinées à cette élaboration doit être à peu près terminé à cette époque.

Il semblerait donc résulter de ces expériences, qui ont besoin d'être encore variées et répétées, qu'après la coupe du colza comme on la pratique habituellement dans la plaine de Caen, le travail d'élaboration qui se continue pendant la mise en javelle, pour la maturation de la graine, doit s'effectuer à peu près exclusivement dans la partie supérieure de la plante, dans les sommités des tiges sur lesquelles sont insérées les siliques, et que le reste de la tige n'y participe probablement pas d'une manière sensible.

Parmi les moyens pratiques de vérification et de contrôle de cette opinion, il en est un bien facile à réaliser : il consisterait à couper du colza le même jour, dans un même champ, à l'époque ordinaire, à des hauteurs différentes, et à comparer la composition et la qualité de la graine obtenue dans ces différentes parties de la récolte.

La complaisance bienveillante que j'ai rencontrée jusqu'ici, chez un grand nombre de nos cultivateurs éclairés,

me fait espérer que la solution de cette question ne se fera pas longtemps attendre.

Déjà l'un d'eux, M. Benard, membre de la Chambre consultative et de la Société d'Agriculture de Caen, s'est trouvé à même de constater que la qualité de la graine ne se trouve pas modifiée d'une manière sensible, lorsque le colza, au lieu d'être coupé près du collet, est coupé *très-haut,* à 40 ou 45 centimètres au-dessus du sol. Il serait aujourd'hui prématuré de discuter les conséquences agronomiques de cette pratique, si sa généralisation se réalisait un jour.

Chapitre V.

Analyse du plant de colza, pris au moment du repiquage.

Si le colza était semé en place, il suffirait, pour avoir la mesure des prélèvements de diverses natures que la plante exerce, aux différentes époques de son développement, sur le sol qui la nourrit, de consulter les tableaux dans lesquels nous avons consigné les résultats de nos précédentes études; mais ce n'est pas ainsi que se pratique ordinairement la culture du colza : cette plante est semée en pépinière, en juillet, ou au commencement d'août, pour être ensuite repiquée en octobre.

Il en résulte que l'emprunt fait au sol, des principes que lui seul peut fournir, par une récolte de colza obtenue par le repiquage, n'est que la différence entre la proportion de ces principes trouvée dans la récolte et celle que contenait déjà la plante au moment du repiquage.

Il devenait donc intéressant, au double point de vue physiologique et agronomique, d'étudier la composition du colza au moment où se pratique la plantation à demeure.

Comme, suivant les circonstances, le plant peut être de plus ou moins belle venue, j'ai cru devoir en examiner des échantillons de forces très-diverses, depuis celui qui était à

peine assez fort pour être planté avec quelque chance de succès, jusqu'à celui dont la force était tout à fait exceptionnelle.

Les expériences ont été faites en 1856 et en 1857, sur des échantillons pris à l'époque du repiquage.

Il est d'usage, dans la plaine de Caen, de garnir les pépinières de telle sorte qu'elles puissent fournir du plant pour une étendue quintuple, c'est-à-dire de telle sorte que chaque hectare de pépinière puisse fournir le plant nécessaire pour complanter 5 hectares.

Il résulte de là qu'en admettant, comme nous l'avons fait précédemment, un espacement moyen d'environ 50 centimètres, qui correspond à 40000 pieds par hectare, une pépinière convenablement garnie porterait environ 200000 pieds de plant de colza.

C'est en partant de ces données que nous avons obtenu les résultats rapportés à l'hectare, dans les tableaux qui vont suivre.

L'examen portait toujours sur une quantité de plants suffisante pour constituer, à l'état vert et frais, un poids de plusieurs kilogrammes, poids qui était en outre d'autant plus considérable, que l'on avait affaire à du plant plus vigoureusement développé.

Les jeunes plants qui constituaient chaque échantillon, étaient ordinairement pris à des places très-variées, assez distantes les unes des autres, et souvent dans des champs différents, pour éviter, autant que possible, des résultats exceptionnels et fortuits.

Le plus souvent aussi les plantes faibles et les plantes plus fortes destinées à former des échantillons différents étaient prises dans les mêmes pépinières.

Voici maintenant les principaux résultats obtenus.

TABLEAU N° 38.

Poids d'une récolte de plant par hectare.

INDICATION des échantillons.	POIDS VERT par hectare.	MATIÈRE SÈCHE par kilogramme.	POIDS de matière sèche par hectare.
	kil	gr	kil
1856. Plant extrêmement faible.....	1666	120,2	201
1857. Plant tr.-faible.	11856	128,0	1517
1857. Plant faible....	14648	105,0	1538
1856. Plant moyen...	16667	96,7	1612
1856. Plant fort.....	66667	81,5	5433
1857. Plant très-fort .	93050	101,5	9461
1857. Plant exceptionnellement fort.....	195720	74,0	14483

Lorsque le plant de colza est très-fort, c'est surtout par le développement considérable de ses *feuilles* qu'il se distingue, et celles-ci constituent alors une aliquote beaucoup plus considérable du poids total de la plante.

En comparant les divers échantillons de plant récoltés la même année, pour éviter les influences exceptionnelles d'humidité, il est facile de constater que la proportion d'eau contenue dans les plantes est d'autant plus grande, que le poids de la récolte est plus considérable.

TABLEAU N° 39.

Proportion d'azote contenue dans la plante de colza.

DÉSIGNATION des échantilons.	AZOTE par kilogramme de matière verte.	AZOTE par kilogramme de matière sèche.	AZOTE fourni par un hectare.
	gr	gr	kil
1856. Plant extrêmement faible	3,03	27,6	5,55
1857. Plant tr.-faible.	3,27	25,57	38,8
1857. Plant faible....	2,66	25,36	39.0
1856. Plant moyen...	2,70	27,9	45,0
1856. Plant fort.....	3,45	42,3	230,0
1857. Plant très-fort..	3,55	35,0	331,2
1857. Plant exceptionnellement fort.	2,84	38,4	556,0*

* Cet échantillon contenait des traces de nitrate qui n'ont pas été dosées.

Si, dans un plant très-vigoureusement développé, la proportion d'azote contenue dans chaque kilogramme de matière sèche est plus considérable que dans le plant plus faible, il en faut chercher la cause dans le plus grand développement des organes foliacés qui, nous l'avons vu précédemment, sont très-riches en matières azotées. Nous reviendrons, dans la suite, sur la masse totale de l'azote fourni au sol par le plant de colza dont elle provient.

TABLEAU N° 40.

Matières minérales (cendres).

DÉSIGNATION des échantillons.	MATIÈRES MINÉRALES par kilogramme de matière verte	MATIÈRES MINÉRALES par kilogramme de matière sèche.	MATIÈRES MINÉRALES produites par un hectare.
	gr	gr	kil
1856. Plant extrêmement faible..	9,66	80,40	16,16
1857. Plant tr.-faible.	11,58	90,50	137,30
Plant faible....	12,06	114,85	176,64
Plant très-fort.	11,24	110,70	1047,50
Plant extrêmement fort....	10,62	143,46	2077,73

En examinant le colza dans un état de développement plus avancé (p. 149), nous avions reconnu que la proportion des cendres contenue dans chaque kilogramme de matière sèche diminue à mesure que la plante approche de la maturité; en rapprochant ce fait d'une plus forte proportion de matières minérales dans les feuilles que dans toute autre partie de la plante, nous sommes encore conduit ici à admettre que si, dans les plants les plus forts, la proportion de cendres par kilogramme de matières sèches est plus considérable que dans les plants faibles, c'est à la plus grande masse relative des feuilles qu'il faut attribuer cette prédominance de principes minéraux.

TABLEAU N° 41.

Acide phosphorique.

DÉSIGNATION des échantillons.	ACIDE PHOSPHORIQUE par kilogramme de matière verte.	ACIDE PHOSPHORIQUE par kilogramme de matière sèche.	ACIDE PHOSPHORIQUE produit par un hectare.
	gr	gr	kil
1856. Plant extrêmement faible..	1,091	9,078	1,83
1857. Plant tr.-faible	1,037	8,103	12,29
Plant faible...	1,263	12,024	18,49
Plant très-fort.	0,855	8,422	79,68
Plant exceptionnellem. fort..	0,905	12,223	177,03

TABLEAU N° 42.

Soude et potasse réunies.

DÉSIGNATION des échantillons.	SOUDE ET POTASSE par kilogramme de matière verte.	SOUDE ET POTASSE par kilogramme de matière sèche.	SOUDE ET POTASSE pour un hectare
	gr	gr	kil
1857. Plant tr.-faible.	2,790	21,80	33,04
Plant faible....	4,708	44,84*	68,96
Plant très-fort..	2,431	29,955	226,63
Plant extrêmement fort. ..	1,965	28,555	384,60

* Dans cet échantillon, la proportion de soude était plus considérable que dans tous les autres ; il provenait d'un champ à part.

Ces résultats nous montrent que la proportion de potasse et de soude est beaucoup plus grande dans le plant de colza que dans un poids égal de plante parvenue à un développement plus avancé, puisque nous trouvons ici autant d'*al-*

calis caustiques que nous avons trouvé de *sels alcalins* dans la plante à peu près mûre, à poids égal.

En général, la potasse est beaucoup plus abondante que la soude dans les cendres du plant de colza, dans le rapport de 2 ou 3 à 1 ; ce rapport nous a toujours paru au contraire tendre vers l'unité, lorsque la plante est plus développée ; souvent même alors la soude est prédominante.

TABLEAU N° 43.

Chaux et magnésie.

DÉSIGNATION des échantillons.	CHAUX par kilogr. de matière verte.	CHAUX par kilogr. de matière sèche.	CHAUX par hectare.	MAGNÉSIE par kilog. de mat. verte.	MAGNÉSIE par kilog de mat. sèche.	MAGNÉSIE par hectare.
	gr	gr	kil	gr	gr	kil
1857. Plant très-faible.....	3,621	29,85	45,29	0,183	1,429	2,17
Plant faible.....	2,835	27,00	41,53	0,142	1,350	2,08
Plant très-fort.....	3,815	37,59	355,63	0,183	1,807	17,10
Plant extrêmement fort.	2,134	28,84	417,62	0,097	1,305	18,90

TABLEAU N° 44.

Silice et oxyde de fer.

DÉSIGNATION des échantillons.	SILICE par kilogr. de matière verte.	SILICE par kilogr. de matière sèche.	SILICE par hectare.	OXYDE DE FER par kilog. de mat. verte.	OXYDE DE FER par kilog. de mat. sèche.	OXYDE DE FER par hectare.
	gr	gr	kil	gr	gr	kil
1857. Plant très-faible.....	0,463	3,30	5,01	0,051	0,398	0,604
Plant faible.....	0,990	9,43	14,50	0,066	0,630	0,968
Plant très-fort.....	0,556	4,49	42,53	0,097	0,954	9,036
Plant extrêmement fort.	1,097	17,66*	255,77	0,074	1,000	14,483

* C'est surtout dans les feuilles que se trouvait une forte proportion de silice.

Nous voyons ici la proportion d'oxyde de fer augmenter assez régulièrement avec la force du plant, c'est-à-dire avec la proportion relative des feuilles, avec la proportion de *matière verte*.

Chapitre VI.

Examen des résidus des récoltes de colza qu'on laisse habituellement dans le sol.

PIEDS.

Dans tous nos calculs précédents, et par suite dans toutes les conséquences que nous avons essayé d'en déduire, nous avons supposé qu'en récoltant le colza, on arrachait la plante et qu'on ne laissait rien sur le sol. Mais ce n'est pas ainsi que les choses se passent ordinairement. La récolte se fait en coupant la plante près du collet de la racine, avec une espèce de faucille très-forte, et le *pied* reste en terre. Dans certains pays, on permet aux indigents d'arracher ces pieds de colza et de s'en servir comme de combustible; dans beaucoup d'autres départements où le bois a moins de valeur, ces pieds pourrissent dans le champ qui les a produits et tiennent lieu d'engrais, ou plutôt viennent augmenter la masse des substances fertilisantes.

Lorsque les pieds de colza sont un peu gros, qu'ils n'ont pas été exposés trop longtemps à la pluie, et qu'ils ont été rentrés bien secs, ils peuvent sans doute constituer un combustible passable, mais de trop courte durée au feu.

Les données fournies par les chapitres précédents nous permettent d'évaluer à 1200 kilogrammes environ le poids de matière sèche laissée sur un hectare de terre par les pieds de colza; ces 1200 kilogrammes de matière sèche contiennent :

	kil
Acide phosphorique....	8,3
Chaux.....	20,4
Soude et potasse.....	26,0
Azote.....	6,0

Comme engrais, ces résidus d'une récolte de colza équivaudraient donc au moins à 1000 kilogrammes de *bon fumier* de ferme, et ce fumier se trouve déjà transporté sur place et ne demande en outre aucun frais d'épandage ; on en peut donc estimer la valeur à 7 ou 8 francs, chiffre bien certainement supérieur à la valeur de ces pieds comme combustible, surtout si l'on tient compte du temps et des frais d'arrachage et de transport. Il en résulte évidemment que le profit pour le pauvre est inférieur au préjudice causé au cultivateur : aussi cette pratique ne s'est-elle pas généralisée. Si, d'une bonne récolte courante, nous passons à une de ces belles récoltes dont nous avons cité plusieurs fois déjà les rendements, nous trouvons, pour celle dont la coupe s'est faite en juin 1857, les résultats suivants :

	kil
Poids de 40 pieds complétement desséchés.....	2,441
Azote par kilogramme de matière sèche.....	6,76
Acide phosphorique par kilogramme de matière sèche...	6,52
Chaux par kilogramme de matière sèche.....	8,16
Soude et potasse par kilogramme de matière sèche.....	13,00

ce qui donne, pour un hectare portant 40000 pieds :

	kil
Matière sèche par hectare.....	2441,00
Azote.....	16,50
Acide phosphorique.....	15,92
Chaux.....	20,12
Soude et potasse.....	25,73

c'est-à-dire plus du quart de l'azote et plus de la moitié de l'acide phosphorique contenu dans une bonne récolte de blé (paille et grains).

L'enfouissement de ces pieds fournirait au sol l'équivalent de 2750 kilogrammes de bon fumier de ferme.

On voit qu'en somme les éléments de fertilité que les pieds de colza peuvent restituer au sol sur lequel on les a

laissés méritent d'être pris en considération dans les études qu'on pourra se proposer de faire sur le pouvoir épuisant de cette plante.

Chapitre VII.

Siliques vides.

Dans un grand nombre de départements où l'on s'adonne à la culture du colza, les siliques vides sont brûlées sur place, peu de temps après le battage. Dans beaucoup d'autres pays, on laissait ces siliques abandonnées à elles-mêmes, sans davantage s'en préoccuper ; mais comme elles gênaient le travail du labourage, le brûlis sur place est devenu un usage presque général. Cependant l'analyse des siliques de colza leur assigne une valeur alimentaire supérieure à celle des pailles de céréales, et comparable à celle des balles ou menues pailles de froment. Suivant le docteur Julius Lehmann, à 1000 kilogrammes de graine de colza correspond, en moyenne, un poids d'environ 800 kilogrammes de siliques ; j'ai été à même de constater de mon côté, en 1851 et 1852, en 1857 et 1858, que cette évaluation peut être acceptée comme différant bien peu de la réalité, puisque, suivant les années, suivant la bonne réussite des récoltes, j'ai trouvé des nombres compris entre 720 et 852 kilogrammes pour le poids des siliques correspondant à 1000 kilogrammes de graines. En partant de ces données, une récolte qui produirait 1600 kilogrammes de graines, récolte que dans notre plaine de Caen nous considérons comme une assez bonne moyenne, fournirait donc environ 1280 kilogrammes de siliques. En soumettant à l'analyse les siliques de colza, j'ai trouvé, comme moyenne de cinq opérations faites sur trois échantillons différents pris à l'état brut, peu de jours après le battage :

Azote par kilogramme	$6^{gr},1$
Acide phosphorique	$4^{gr},6$

Si l'on rapportait ces résultats à la matière complétement privée d'humidité, l'on trouverait, par kilogramme de matière sèche,

Azote....	$7^{gr},26$ (1)
Acide phosphorique.....	$5^{gr},45$

Calculant, au moyen de ces données, les proportions d'acide phosphorique et d'azote contenues dans les siliques produites par un hectare, nous trouvons

	kil
Azote par hectare.....	8,96
Acide phosphorique.....	5,89

C'est-à-dire que la combustion sur place de ces siliques équivaut à la combustion d'au moins 1493 kilogrammes de bon fumier, à celle de 1790 kilogrammes de paille de blé, à celle de 779 kilogrammes de foin normal fané de nos prairies naturelles.

Il suffit de comparer la valeur de ces produits à la valeur bien minime comme engrais des quelques kilogrammes de cendres de siliques, pour être naturellement conduit à s'associer à la pensée de ceux qui considèrent comme une prodigalité, non-seulement la combustion sur place des siliques de colza, mais encore leur emploi comme litière, lorsqu'on peut faire autrement.

Si, au lieu de considérer, comme nous venons de le faire, une récolte moyenne de 1600 kilogrammes de graines par hectare, nous prenions comme exemple certaines récoltes exceptionnelles, comme on les voit parfois dans les bonnes années, produisant de 2500 à 2800 kilogrammes de graines par hectare, il faudrait presque doubler le poids des siliques vides qui ont servi de point de départ à nos calculs, et la

---

(1) Dans un échantillon provenant de la récolte de 1852, j'ai trouvé $7^{gr},5$ d'azote par kilogramme de matière sèche.

perte occasionnée aux cultivateurs par leur combustion sur place serait alors bien plus considérable encore.

Chapitre VIII.

De la paille ordinaire de colza.

Dans les chapitres précédents, nous avons divisé la plante en régions distinctes, en vue d'étudier les indices du transport et de la répartition des principes constitutifs de la plante à diverses époques de son développement ; mais, considérée au point de vue agronomique, c'est-à-dire au point de vue purement pratique, cette division laisse une lacune importante qu'il est utile de combler.

Les fanes ou la paille de colza, c'est-à-dire la tige entière, coupée au collet, et ne portant plus sur ses ramilles que les pédoncules des siliques et leurs cloisons parcheminées, méritent un examen tout particulier.

Beaucoup de cultivateurs emploient encore la paille de colza comme combustible, et cependant l'analyse chimique nous montre qu'une pareille pratique est un véritable gaspillage qu'il serait avantageux de faire cesser.

Il résulte, en effet, des documents réunis dans les tableaux qui précèdent, qu'en adoptant les rendements qui correspondent à nos essais de 1859, la matière sèche de la récolte *coupée* le 20 juin, dans les conditions ordinaires, représente un poids total de 8005 kilogrammes, décomposable ainsi qu'il suit, pour un hectare :

Paille.	Tiges nues et étêtées.....	2987	kilogrammes.
	Sommités battues.....	801	»
Siliques.....		1862	»
Graines.....		2355	»
	Total.....	8005	»

La proportion totale de l'azote s'y trouverait ainsi répar-

tie, pour la récolte entière :

		kil
Paille.	Tiges nues et étêtées. .	13,41 (1)
	Sommités battues.	7,05
Siliques.		13,53
Graines et menus déchets.		77,83
	Total.	111,81

La paille proprement dite contient donc ici, à elle seule, 20kil,46 d'azote par hectare, c'est-à-dire autant qu'on en trouve dans une bonne récolte de paille de blé, dont on se garde bien de faire le même usage.

Si nous cherchons de même à répartir l'acide phosphorique, nous trouverons :

		kil
Dans la paille.	Tiges nues et étêtées.	10,45
	Sommités battues.	11,10
Dans les siliques.		10,15
Dans les graines et menus déchets.		42,96
	Total.	74,66

C'est-à-dire que la paille seule représente ici plus de 20 kilogrammes d'acide phosphorique par hectare. Inutile de rappeler que s'il s'agissait de récoltes plus considérables, comme celles que nous avons citées plusieurs fois déjà, les quantités d'azote et d'acide phosphorique représentées par une récolte de la paille seraient encore plus considérables.

L'analyse des produits de la récolte de 1851 m'avait donné, pour la paille de colza récoltée dans de bonnes conditions ordinaires, les résultats suivants, rapportés à 1 kilo-

---

(1) Azote par kilogramme de matière sèche :

Tiges nues et étêtées. . . .	4gr,49
Sommités battues.	8gr,80

gramme de matière sèche :

	Azote.
	gr
Ramilles porte-graine, après le battage....	7,82
Tiers supérieur du reste de la tige.....	5,00
Deux tiers inférieurs.....	4,08
Paille, considérée dans son entier..	5,53
Pieds.....	5,10

En rapprochant ces nombres du poids de la récolte de paille correspondante (3875 kilogrammes), on en déduit, pour la totalité de l'azote contenu dans la paille, le nombre 20^{kil},65 presque identique avec le résultat obtenu en 1859, bien que la répartition de l'azote ne s'y fût pas effectuée de la même manière, comme on peut le voir par les nombres ci-après :

	1851.	1859.
	kil	kil
Dans les tiges nues et étêtées.	16,11	13,41
Dans les sommités battues...	4,54	7,05

M. Boussingault attribue aux fanes de colza, dans son excellent *Traité d'économie rurale*, une richesse bien supérieure à celle que nous leur avons trouvée nous-même.

L'illustre agronome a trouvé, dans les fanes de colza qu'il a examinées, 8^{gr},6 d'azote par kilogramme, tandis que je n'ai trouvé, dans les pailles provenant des bonnes récoltes de colza de notre plaine de Caen, que 5^{gr},33 d'azote en 1851, et 5^{gr},40 en 1859.

La différence de nos résultats peut tenir à diverses causes, dont il est aisé de comprendre l'influence : et d'abord, l'ensemble des études auxquelles nous venons de nous livrer montre qu'en coupant les tiges plus haut, la paille ainsi obtenue sera plus riche ; puis la grosseur et la hauteur des tiges peuvent faire varier dans des limites assez étendues la proportion d'azote contenue dans 1 kilogramme de paille sèche. C'est ainsi qu'en 1859, dans une partie du champ

qui avait servi à mes expériences, il se trouvait çà et là des pieds de colza chétifs n'ayant, à l'époque de leur maturité, que 72 à 75 centimètres de hauteur. L'analyse m'a donné, pour la paille de ce colza, 6gr,78 d'azote par kilogramme de matière sèche, nombre moins éloigné que les précédents de celui qu'avait cité M. Boussingault.

Au reste, ce résultat n'est qu'une confirmation nouvelle de ceux que j'ai bien des fois constatés sur les plantes fourragères de même espèce, mais de tailles très-différentes; dans des conditions correspondantes de développement, les plus petites étaient notablement plus riches en azote que les plus grandes.

En résumant la substance des chap. VI, VII et VIII, et en admettant des récoltes comme celle que nous avons eu plus particulièrement en vue, nous pouvons donc dire que celui qui brûle la paille et les siliques de son colza et qui laisse emporter de son champ la totalité des pieds de cette plante, se prive par là d'une ressource qui, envisagée comme matière fertilisante, représenterait par hectare :

	Azote.	Acide phosphorique.
	kil	kil
Pour les pieds.....	6,00	8,30
Pour les siliques.....	8,96	5,89
Pour la paille.....	20,46	21,55
Total.....	35,42	35,74

Chacun pourra facilement tirer les conséquences agronomiques d'une habitude aussi peu rationnelle.

Chapitre IX.

De l'influence que doit avoir sur l'épuisement du sol la force du plant de colza employée pour le repiquage.

Nous n'avons pas besoin de rappeler ici que plus les récoltes sont abondantes, toutes choses égales d'ailleurs, plus doit être considérable la proportion d'éléments de toutes

sortes que ces récoltes prélèvent sur le sol qui les produit, et plus doit être grand et rapide l'appauvrissement du sol.

Si nous supposons que chaque plante, après son repiquage à demeure, se trouve dans un ensemble de conditions telles, que son produit soit à peu près indépendant de la force du plant employé, il est évident que le sol aura dû subvenir dans une plus forte proportion à la nutrition des plantes originairement faibles qu'à celle des plantes les plus fortes et les plus vigoureuses.

Cette supposition, qui peut à première vue sembler paradoxale, n'est pas toujours aussi éloignée de la vérité qu'on le pourrait croire, lorsque le repiquage se fait en terre très-riche.

La bonne venue d'une récolte, de même que celle du plant, dépend alors d'une foule de circonstances par suite desquelles du beau plant peut donner une récolte médiocre, ou du plant médiocre donner une récolte magnifique, s'il est favorisé à souhait.

Nous partirons donc de cette supposition, dont chacun pourra aisément varier les données à son gré, suivant son point de vue ; nous admettrons que chacun des échantillons du plant dont nous avons donné plus haut l'analyse ait produit une récolte comme celle qui a fait en 1859 l'objet principal de nos études, et nous allons chercher l'accroissement de la masse des différents principes constitutifs du colza, depuis le moment de la plantation jusqu'à l'époque de la récolte définitive.

Tableau n° 45.

Matière sèche. — Excédant du poids de la récolte sur celui du plant.

	MATIÈRE SÈCHE fournie par le plant.	EXCÉDANT de matière sèche contenue dans la récolte.
	kil	kil
Plant extrêmement faible	40,2	7964,8
Plant très-faible	305,2	7699,6
Plant faible	307,6	7697,4
Plant moyen, un peu faible	322,4	7682,6
Plant fort	1086,6	6918,4
Plant très-fort	1892,2	6112,8
Plant exceptionnellement fort	2896,6	5108,4

Tableau n° 46.

Azote.

	AZOTE fourni par le plant.	EXCÉDANT d'azote contenu dans la récolte.
	kil	kil
Plant extrêmement faible	1,11	110,04
Plant très-faible	7,76	103,39
Plant faible	7,80	103,85
Plant moyen, un peu faible	9,00	102,15
Plant fort	46,00	65,15
Plant très-fort	66,24	44,91
Plant exceptionnellement fort	111,20	0,05

TABLEAU N° 47.

Matières minérales.

	MATIÈRES MINERALES fournies par le plant.	EXCÉDANT de mat. minérales contenues dans la récolte
	kil	kil
Plant extrêmement faible.....	3,23	574,91
Plant très-faible.....	27,46	550,68
Plant faible.....	35,33	532,81
Plant très-fort.....	209,50	368,64
Plant exceptionnellement faible.....	415,55	163,59

TABLEAU N° 48.

Acide phosphorique.

	ACIDE PHOSPHORIQUE fourni par le plant.	EXCÉDANT d'ac. phosphorique contenu dans la récolte.
	kil	kil
Plant extrêmement faible.....	0,37	74,74
Plant très-faible.....	2,46	72,65
Plant faible.....	3,70	71,41
Plant très-fort.....	15,94	59,17
Plant exceptionnellement fort.....	35,41	39,70

TABLEAU N° 49.

Chaux.

	CHAUX fournie par le plant.	EXCÉDANT de chaux contenue dans la récolte.
	kil	kil
Plant très-faible.....	9,06	166,71
Plant faible.....	8,31	167,46
Plant très-fort.....	71,13	104,64
Plant extrêmement fort.....	83,53	92,24

TABLEAU N° 50.

Soude et potasse réunies.

	ALCALIS fournis par le plant.	EXCÉDANT d'alcalis * contenus dans la récolte approximative.
	kil	kil
Plant très-faible.....	6,51	98,39
Plant faible.....	13,79	91,20
Plant très-fort.....	45,33	59,67
Plant exceptionnellement fort.....	76,92	23,08

* On a admis, approximativement, que le poids des alcalis caustiques, dans la récolte, est représenté par la moitié du poids des sels alcalins, ce qui ne peut être éloigné de la vérité.

La comparaison à laquelle nous venons de nous livrer montre que, si le plant extrêmement faible mérite à peine d'être pris en considération par rapport à la masse de la récolte, il faut, au contraire, tenir grand compte des apports faits, au moment du repiquage, par le plant fortement développé, puisque nous voyons qu'il peut déjà contenir, à cette époque, plus de la moitié du poids de la matière sèche, d'une bonne récolte, près des $\frac{3}{5}$ des matières minérales, près de la moitié de l'acide phosphorique, près de la moitié de la chaux, environ les $\frac{3}{4}$ des alcalis.

Mais le résultat le plus remarquable est celui qui concerne l'azote. Dans les conditions où nous nous sommes placé, *le plant extrêmement fort peut contenir, au moment du repiquage, autant d'azote qu'on en trouvera dans la récolte six mois plus tard, à l'époque de la maturité du colza.* Ce résultat, paradoxal en apparence, demande quelques explications. Pendant le temps qui s'écoule depuis la plantation jusqu'au moment où la végétation commence à prendre un peu d'activité, le colza perd la plus grande

partie de ses feuilles, et particulièrement les grandes et pesantes feuilles qui donnaient au plant un poids considérable et contenaient la majeure partie de l'azote que nous y avons trouvé. En se détachant de la plante, dans laquelle nous ne trouvons plus au commencement de mars tout ce qu'elle contenait au moment de la plantation, ces feuilles abandonnent au sol la plupart des principes dont elles étaient formées.

Si, au lieu d'admettre, comme nous l'avons fait, que la récolte a donné des produits satisfaisants, nous considérions le cas d'une récolte médiocre, les avantages de l'emploi d'un plant vigoureux seraient encore plus tranchés, et il pourrait se présenter le cas où la récolte serait inférieure, presque en tous points, au plant primitivement employé.

Il résulte évidemment pour nous de cette comparaison, qu'à tous les points de vue il y aura toujours avantage à repiquer du plant de très-belle venue; d'abord la bonne réussite de la récolte aura de plus grandes chances en sa faveur, et, en outre, l'épuisement du sol sera, toutes choses égales d'ailleurs, bien moins considérable.

Cependant il importe ici de faire une distinction au sujet de cet épuisement. Si le cultivateur a récolté lui-même son plant de colza sur une autre partie du domaine qu'il exploite, il a dépensé dans l'un de ses champs ce qu'il a économisé dans l'autre, et le prélèvement total, au lieu de se faire seulement sur le sol qui a produit la récolte parvenue à maturité, se répartit entre ce dernier et la pépinière qui a nourri le plant. Mais il n'en est pas ainsi lorsque le plant provient d'un autre domaine, et c'est alors que notre comparaison peut donner une idée des avantages résultant de l'emploi du plant vigoureusement développé, au point de vue de l'épuisement du sol.

Nous voyons également, par l'inspection des tableaux n°s 39 et 41, qu'en évaluant d'après son poids le prix du plant de colza, on le payerait à peu près suivant sa richesse

en azote et en acide phosphorique, et que la transaction serait ainsi faite sur une base qui peut être considérée comme équitable.

RÉSUMÉ.

Lorsque, après s'être entouré des précautions dont j'ai donné l'énumération au commencement de ce Mémoire, on divise le colza en plusieurs parties ainsi délimitées :

1°. Pieds;

2°. Tiges effeuillées et étêtées, coupées à hauteur du collet de la racine;

3°. Sommités des tiges, coupées au-dessous des plus basses fleurs ou des plus basses siliques;

4°. Feuilles vertes;

5°. Feuilles mortes;

Et qu'on examine la plante à différentes époques de son développement, on trouve :

1°. Que le poids total de la matière, considérée en *vert*, atteint son maximum vers l'époque de la formation des graines;

2°. Que le poids de la matière sèche des pieds ou racines atteint également, à cette époque, un maximum au-dessous duquel il se maintient jusqu'à la maturité de la plante;

3°. Que c'est encore à cette époque que le poids total de la matière sèche des tiges nues et étêtées paraît atteindre son maximum, pour diminuer ensuite d'une manière notable jusqu'à la complète maturité.

4°. Le poids de la matière sèche des sommités des rameaux munis de leurs fleurs ou de leurs siliques pleines augmente rapidement, depuis le moment de l'apparition des boutons à fleurs jusqu'à l'époque de la récolte; c'est ainsi que, dans nos expériences, cet accroissement a été de 600 pour 100 du 22 mars au 6 mai et qu'ensuite ce poids a plus que doublé encore depuis le 6 mai jusqu'au 20 juin.

5°. La proportion de matière organique sèche contenue

dans chaque kilogramme de matière verte augmente avec l'âge, et cela tout aussi bien dans les plantes faibles que dans les plantes les plus fortes ; cette proportion de matière sèche est même plus considérable dans les plantes faibles que dans les plantes les plus fortes, ce que nous avions déjà eu l'occasion de constater dans un assez grand nombre de plantes d'espèces diverses, et particulièrement dans la betterave, dans le trèfle, dans la luzerne et dans le sainfoin.

Azote combiné.

1. En considérant la plante *verte,* la proportion d'azote par kilogramme de matière diminue constamment dans le pied, dans la tige effeuillée et étêtée, dans les sommités des rameaux portant les fleurs ou les siliques pleines et dans la plante considérée dans son entier ; la diminution parait s'arrêter au moment de la chute des feuilles, pour faire place à une légère augmentation.

2. En considérant la plante sèche, la diminution se manifeste dans toutes les parties à la fois.

3. Si, au lieu d'un poids déterminé de telle ou telle partie de la plante, on prend une récolte entière, la quantité totale d'azote fournie par les pieds va toujours en diminuant, au point d'être presque réduite à la moitié de ce qu'elle était au commencement des observations, bien que le poids des racines ait augmenté.

4. Dans les tiges nues et étêtées, la proportion totale d'azote augmente jusqu'à l'époque de la formation des graines, pour diminuer ensuite considérablement jusqu'à l'époque de la maturité ; cette proportion d'azote descend même alors au-dessous de ce qu'elle était trois mois auparavant, bien que le poids de la matière organique ait triplé pendant cet intervalle de temps.

5. L'accroissement du poids total de l'azote est continu dans les sommités des rameaux, qui contiennent, à l'époque

de la maturité, plus des $\frac{4}{5}$ de l'azote de la plante, dont elles ne forment que la moitié en poids de matière sèche.

Substances minérales.

1. Dans les racines, soit à l'état vert et frais, soit à l'état sec, la proportion de substances minérales contenues dans 1 kilogramme de matière n'éprouve que des variations insignifiantes pendant les trois derniers mois de végétation du colza.

2. Dans les tiges étêtées dépourvues de leurs feuilles, la proportion de matières minérales, à peu près constante quand les tiges sont vertes, va constamment en diminuant, quand on les examine sèches, tandis que le poids total des cendres de la récolte atteint, dans ces tiges, un maximum à l'époque de la formation de la graine, et diminue ensuite jusqu'à la maturité.

3. Dans les sommités des rameaux, la proportion de cendres fournie par chaque kilogramme de matière sèche va constamment en diminuant, tandis que le poids total de ces substances éprouve un accroissement continu et considérable ; au moment de la maturité, cette partie de la récolte contient près de *dix-huit fois* plus de substances minérales qu'elle n'en contenait trois mois auparavant, et elle en renferme alors près des $\frac{3}{5}$ de ce qui se trouve dans la récolte entière.

Acide phosphorique.

1. Quand on considère la plante verte et fraîche, on y voit la proportion d'acide phosphorique atteindre, dans les racines et dans les tiges nues, vers l'époque de la formation de la graine, un maximum auquel correspond au contraire un minimum dans les sommités des rameaux.

2. Lorsqu'on examine, au contraire, la matière sèche, on voit l'appauvrissement se manifester à la fois sur les trois parties.

3. Le poids total de l'acide phosphorique atteint, dans les racines et dans les tiges nues, une valeur maximum qui correspond à l'époque de la formation des graines, et redevient ensuite, à l'époque de la maturité, sensiblement égal à ce qu'il était trois mois plus tôt, bien que pendant ce laps de temps le poids de la matière sèche qui compose cette partie de la plante ait *plus que triplé*. La diminution paraît s'y faire sentir encore alors qu'elle a déjà cessé dans les racines.

4. La masse totale de l'acide phosphorique éprouve, dans les sommités des rameaux, un accroissement non interrompu, et devient en moins de trois mois *vingt fois plus considérable* qu'au début des observations.

Chaux.

1. Considérée dans son entier, soit à l'état vert, soit à l'état sec, la plante offre un maximum de richesse en chaux vers le moment de la formation des graines, et cette richesse décroît ensuite jusqu'à l'époque de la maturité.

2. A cette même époque de la formation des graines correspond, au contraire, un *minimum* de richesse en chaux dans les sommités des rameaux.

3. La quantité *totale* de chaux contenue dans la récolte arrive à son *maximum*, dans les tiges nues et étêtées, vers cette même époque de la formation des graines, pour décroître ensuite jusqu'à la maturité, malgré l'accroissement du poids de la matière organique réelle.

Sels alcalins.

1. En laissant de côté les feuilles dont l'état précis de maturité offre toujours quelque incertitude, la proportion de sels alcalins contenue dans le colza pris à l'état vert et frais, ou lorsqu'il est complétement dépouillé d'humidité, va constamment en diminuant, depuis l'apparition des bou-

tons à fleurs jusqu'à la maturité, dans le pied, dans la tige et dans les sommités des rameaux.

2. Lorsque, au lieu de considérer la proportion relative, on considère la proportion totale des sels alcalins contenus dans chaque partie de la récolte entière prise aux diverses époques de nos observations, il est facile de reconnaître, en parcourant le tableau n° 35, que le poids total des sels alcalins varie peu dans les racines et qu'il tendrait plutôt à diminuer qu'à augmenter après la formation de la graine.

3. Dans la tige, au contraire, après avoir plus que doublé à cette époque, le poids total des sels alcalins diminue de plus d'un tiers lorsqu'on arrive à l'époque de la maturité.

4. Dans la partie supérieure de la plante, le poids des sels alcalins, pendant ces trois derniers mois de la végétation du colza, décuple de valeur au moins.

S'il était permis de tirer une conclusion plus générale encore, qui paraît découler tout naturellement de ce qui précède, nous ajouterions qu'il semble résulter des analyses dont nous venons de citer les principaux résultats généraux, *que c'est surtout à l'époque de la formation de la graine que s'effectue avec plus d'énergie, de la tige de la plante vers sa partie supérieure, le transport des matières azotées, des substances minérales, de l'acide phosphorique ou des phosphates, de la chaux et des sels alcalins.*

Pendant la dessiccation en javelle du colza coupé à l'approche de la maturité de la graine, il ne paraît pas y avoir de transport sensible de matière azotée, de la tige vers la partie supérieure de la plante.

Le plant de colza, lorsqu'il est très-vigoureusement développé au moment de la transplantation, peut déjà contenir alors une très-forte partie des éléments constitutifs que l'on rencontrera huit mois plus tard dans la plante parvenue à maturité.

C'est dans les organes foliacés du plant surtout que se

trouvent accumulés tous ces principes et particulièrement les matières azotées.

Enfin le brûlis sur place des siliques de colza et l'emploi trop général aujourd'hui des pieds et même des pailles comme combustibles doivent être considérés comme un véritable gaspillage, très-préjudiciable aux intérêts de l'agriculture.

ANALYSES COMPARÉES DES EAUX VANNES ET DE LA POUDRETTE PROVENANT DES VIDANGES DE PARIS;

Par M. Louis L'HOTE,

Aide-préparateur de Chimie au Conservatoire des Arts et Métiers.

J'ai été chargé par M. Boussingault de faire des analyses comparatives des déjections provenant des fosses d'aisances de la ville de Paris.

Dans la vidange, on sépare le contenu des fosses d'aisances en deux parties, l'une liquide, l'autre solide : la première est ce qu'on appelle les *eaux vannes*, la seconde les *matières lourdes*, entrant pour $\frac{1}{5}$ environ dans la masse totale.

J'ai examiné les eaux vannes et la poudrette qu'elles produisent par un procédé particulier dû à M. Chodzko, et enfin, comme terme de comparaison, la poudrette que l'on retire des bassins de Bondy où sont rassemblées les immondices de la capitale.

Eaux vannes.

Les eaux vannes ont généralement une odeur de sulfhydrate d'ammoniaque provenant de la décomposition des sulfates alcalins en présence des matières organiques azotées; de plus elles sont fortement colorées en brun, très-alcalines

par suite d'une quantité assez forte de carbonate d'ammoniaque pouvant se volatiliser par une ébullition prolongée.

Les eaux vannes sont légèrement visqueuses et tiennent des matières en suspension.

En 1856 des expériences avaient été faites au laboratoire de chimie agricole du Conservatoire des Arts et Métiers, sur des eaux vannes prises dans des fosses des différents quartiers de Paris, à l'effet de rechercher la proportion d'azote de ces eaux.

L'examen a porté sur douze échantillons d'eaux désinfectées. L'azote a été dosé sur le résidu de l'évaporation de 10 centimètres cubes d'eau auxquels on avait ajouté préalablement de l'acide oxalique pour fixer l'ammoniaque qui aurait pu se volatiliser pendant la dessiccation au bain-marie.

Voici les résultats obtenus :

NUMÉROS des échantillons.	QUARTIERS.	AZOTE contenu dans 1 litre d'eau vanne.
		gr
1	Rue du Faubourg-Saint-Antoine, 154.....	4,24
2	Rue Saint-Antoine, 155.....	3,30
3	Rue Saint-Dominique-Saint-Germain, 26.	6,20
4	Rue d'Astorg, 32.....	2,48
5	Rue de Bourgogne, 67.....	3,73
6	Rue Guénégaud, 19.....	2,75
7	Rue d'Ulm, 40.....	4,00
8	Rue Chapon, 17.....	3,78
9	Rue Fontaine-Molière, 37.....	3,67
10	Rue Montmartre, 64.....	4,30
11	Rue du Château-d'Eau, 47.....	3,10
12	Rue Saint-Honoré, 53.....	3,29
	Somme.....	44,84
	Moyenne.....	3,74

On voit que la proportion d'azote n'est pas la même dans

tous les quartiers; cette différence provient surtout des diverses quantités d'eau introduites dans les fosses d'aisances.

La moyenne de l'azote 3,74 pour 1 litre d'eau vanne du mélange est inférieure au chiffre donné par l'analyse faite en 1860 sur des eaux provenant du dépôt de toutes les vidanges.

L'eau vanne analysée aujourd'hui a été prise au débouché de la conduite de Bondy où a également puisé M. Chodzko pour la préparation de son engrais.

La densité de ce liquide était de 1,023 à la température de 15°.

Dans 1 litre pesant 1023 grammes, on a trouvé :

	gr	
Matières organiques azotées...	12,80	
Ammoniaque toute formée (1).	5,24	
Acide phosphorique.....	1,35	Correspondant à 2,92 de phosphate de chaux.
Chaux.....	1,59	
Silice et sable.....	0,79	
Eau.....	991,20	
Azote total.....	4,42	

Comme on le voit, ces eaux vannes renferment une proportion d'ammoniaque formant la presque totalité de l'azote entrant dans sa constitution. L'ammoniaque a été dosée par les procédés de M. Boussingault en déplaçant cet alcali par la magnésie.

Poudrette.

La poudrette a été prise à Bondy dans un tas où l'on chargeait des bateaux qui vont à la Villette. Elle avait été préparée avec des matières déposées en 1848; il y a par conséquent douze ans qu'elle est soumise aux influences atmo-

(1) Soit à l'état de sel fixe ou de carbonate d'ammoniaque.

sphériques ; elle est brune, très-humide et de plus elle ne possède aucune odeur.

On a trouvé pour sa composition :

	A l'état normal.		Supposée sèche.	
	gr		gr	
Matières organiques azotées.	32,81		47,00	
Ammoniaque toute formée.	0,59		0,85	
Acide nitrique.....	0,30		0,43	
Acide phosphorique.....	4,18	correspondant à 9,05 de phosphate de chaux.	5,99	correspondant à 12,97 de phosphate de chaux.
Acide sulfurique.....	3,50		5,02	
Acide carbonique.....	2,87		4,11	
Chlore.....	0,36		0,52	
Potasse et soude.....	2,15		3,08	
Chaux.....	6,70		9,59	
Magnésie et oxyde de fer..	2,72		3,90	
Silice, sable, argile.....	13,62		19,51	
Eau.....	30,20			
	100,00		100,00	
Azote total...	1,52		2,17	

Il est bon de remarquer que, indépendamment des principes généralement contenus dans les engrais, la poudrette renferme aussi dans son état normal pour 100 parties l'équivalent de $0^{gr},5$ de nitrate de potasse ; c'est en se servant des procédés d'une très-grande sensibilité imaginés par M. Boussingault qu'on a pu trouver cette petite quantité de principe utile.

Dans ces analyses, l'eau a été déterminée en desséchant la matière à 110° après l'avoir additionnée d'une quantité connue d'acide oxalique pour retenir l'ammoniaque.

L'acide phosphorique a été dosé à l'état de phosphate

ammoniaco-magnésien après avoir séparé la chaux de la dissolution acide des cendres.

On voit aussi par ces résultats que, relativement à la proportion de phosphate de chaux, la quantité d'ammoniaque est faible : cela vient de ce que la poudrette est restée pendant longtemps exposée à l'air, à la pluie. D'ailleurs, la poudrette subit dans sa préparation un échauffement assez considérable pour volatiliser le carbonate d'ammoniaque. Aussi peut-on prévoir qu'au bout d'un certain temps, les matières organiques étant brûlées en pure perte, les principes minéraux finiraient par dominer.

Ces inconvénients n'existent pas dans la poudrette que M. Chodzko a obtenue en séparant les matières fixes des eaux vannes, et qu'il a appelée si improprement *engrais atmosphérique*.

Engrais préparé par l'évaporation spontanée des eaux vannes.

M. Chodzko a eu l'idée de séparer toutes les matières fixes contenues dans les eaux vannes en employant un bâtiment de graduation semblable à ceux qui servent à l'évaporation des eaux des salines d'une faible densité.

Les matières fixes de l'eau vanne se déposent en incrustations sur les fagots que l'on bat lorsqu'ils sont encroûtés, pour en détacher l'engrais adhérent; après ils sont placés de nouveau dans le bâtiment.

La poudrette obtenue par ce procédé est de couleur brune, sèche au toucher, et possède une légère odeur de matière fécale.

Il est nécessaire d'ajouter que l'odeur nauséabonde de l'eau vanne est très-atténuée par les procédés désinfectants de M. Chodzko.

L'analyse a donné :

	Pour 100 d'engrais normal.		Pour 100 d'engrais supposé sec.	
	gr		gr	
Matières organiques azotées.	53,53		65,13	
Ammoniaque toute formée.	0,65		0,74	
Acide nitrique.....	Trace.		Trace.	
Acide phosphorique.....	4,48	correspondant à 9,70 de phosphate de chaux.	5,44	correspondant à 11,78 de phosphate de chaux.
Silice et sable.....	4,50		5,47	
Chaux.....	4,07		4,94	
Eau.....	17,75			
Azote total...	4,20		5,10	

Pour établir une comparaison entre l'engrais de M. Chodzko et la poudrette, il est nécessaire de mettre en parallèle dans un tableau ce que 100 parties des deux engrais supposés secs renferment de principes fertilisants.

	Dans 100 de poudrette sèche.		Dans 100 d'engrais sec de M. Chodzko.	
	gr		gr	
Matières organiques azotées.	47,00		65,13	
Ammoniaque toute formée.	0,85		0,74	
Acide nitrique.....	0,43		Trace.	
Acide phosphorique.....	5,99	correspondant à 12,97 de phosphate de chaux.	5,44	correspondant à 11,78 de phosphate de chaux.
Azote total...	2,17		5,10	

On peut voir par ces résultats comparatifs que l'engrais obtenu par les eaux vannes doit être supérieur à la poudrette, il contient une proportion d'azote plus que double, et les matières organiques azotées qu'il renferme en assez

grande quantité deviendront plus tard une source constante d'ammoniaque par leur décomposition lente dans le sol. Quant aux autres principes utiles, ils sont à peu près dans le même rapport que ceux de la poudrette.

Il paraît évident que, par le traitement imaginé par M. Chodzko, on obtient un engrais de qualité supérieure, et il est hors de doute qu'en soumettant les eaux vannes immédiatement à l'évaporation, on en retire tout ce qu'elles sont susceptibles de donner, puisqu'elles échappent à cette fermentation destructive à laquelle sont soumises les matières fécales accumulées dans les bassins de la voirie de Bondy.

REMARQUES SUR LA TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE AMYLACÉE EN GLUCOSE ET DEXTRINE;

PAR M. F. MUSCULUS.

D'après l'opinion admise dans la science, l'amidon et la fécule, avant de se transformer en glucose par l'action des acides étendus, arriveraient d'abord à l'état de dextrine, qui ne serait qu'une modification moléculaire de ces corps pour devenir ensuite glucose en fixant 4 équivalents d'eau. Les recherches que j'ai faites sur ce sujet m'ont donné la conviction que les choses ne se passent pas ainsi; que la formation de la dextrine et du glucose est plutôt le résultat d'une décomposition de la matière amylacée qu'une simple hydratation (1). Voici les faits :

1°. La diastase n'a pas d'action sur la dextrine.

(1) Pour doser le glucose, je me suis servi de la liqueur titrée de tartrate cupropotassique. C'est grâce à cet excellent réactif que j'ai pu suivre les réactions avec exactitude.

En faisant digérer de l'amidon avec une solution de diastase à une température comprise entre 70° et 75° centigrades, la quantité de glucose qui se forme augmente jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée en bleu ou en rouge par la teinture d'iode; à partir de ce moment, la réaction s'arrête, et cependant il reste encore une grande quantité de dextrine, ce qui est facile à mettre en évidence en faisant bouillir la liqueur, acidulée préalablement avec un centième d'acide sulfurique.

En ajoutant une nouvelle quantité d'amidon, l'action recommence et ne cesse que quand la teinture d'iode accuse la disparition complète de l'amidon. Si l'on en a pris autant que la première fois, on trouve exactement le double de glucose.

2°. Le glucose et la dextrine apparaissent simultanément et sont toujours dans le même rapport.

Si l'on arrête la réaction avant qu'elle soit complète, et que l'on sépare l'amidon non modifié par la filtration, le liquide filtré, qui ne bleuit plus par la teinture d'iode, renferme en solution un mélange de dextrine et de glucose.

Pour savoir la quantité de chacun de ces corps, je commence par doser le glucose avec le réactif bleu, puis, après avoir ajouté à la liqueur un centième d'acide sulfurique, je l'introduis dans une fiole à médecine à verre épais que je bouche avec soin, je la maintiens pendant plusieurs heures à une température de 108° centigrades dans une solution de sel marin saturée et bouillante (une simple ébullition à la pression ordinaire ne suffit pas, comme on le verra plus loin). Je considère la réaction comme terminée quand la quantité de glucose n'augmente plus.

J'ai toujours trouvé ainsi qu'après cette opération la quantité de glucose était trois fois plus grande qu'auparavant. Il y a donc dans le mélange 1 équivalent de glucose et 2 équivalents de dextrine : ces proportions se maintiennent dans toutes les circonstances, que la réaction de la

diastase soit à peine commencée ou qu'elle soit tout à fait terminée.

3°. L'acide sulfurique étendu agit d'abord comme la diastase; il s'en distingue en ce que la réaction continue après la disparition de l'amidon, mais avec une extrême lenteur.

En faisant bouillir de l'amidon avec de l'acide sulfurique dilué au centième, la quantité de glucose augmente rapidement jusqu'à ce que la liqueur ne bleuisse plus avec la teinture d'iode. En ce moment, il y a en dissolution un mélange de dextrine et de glucose dans le rapport 2:1, absolument comme si l'on avait employé de la diastase.

Si l'on continue à faire bouillir, la réaction devient excessivement faible. Ainsi en délayant 2 grammes d'amidon ordinaire dans 200 centimètres cubes d'eau acidulée, j'ai obtenu, après une demi-heure d'ébullition et au moment où il n'y avait plus de coloration avec la teinture d'iode, $0^{gr},60$ de sucre, tandis qu'après cela il m'a fallu plus de quatre heures d'ébullition non interrompue pour constater une augmentation de 30 à 35 centigrammes, et il restait encore de la dextrine non transformée, comme j'ai pu le voir en soumettant la liqueur à une température supérieure à 100 degrés en vase clos.

Il résulte de ce fait que si le glucose est produit par l'hydratation de la dextrine, on ne comprend pas pourquoi sa formation est plus rapide pendant qu'il y a encore de l'amidon dans la liqueur que quand il ne reste plus que de la dextrine; le contraire devait avoir lieu.

4°. L'apparition simultanée de la dextrine et du glucose se manifeste avec l'acide sulfurique comme avec la diastase, et le rapport est le même.

Comme dans ce cas l'amidon a été désagrégé et rendu soluble par l'ébullition, on ne peut plus employer le filtre pour le séparer, il faut le précipiter par l'alcool. Il a alors le même aspect qu'une résine précipitée par l'eau d'une

solution alcoolique. Le glucose et la dextrine restent en dissolution. Les opérations à faire sont les mêmes, à part cela, que dans le n° 2.

Je me bornerai en ce moment à signaler ces faits à l'attention des chimistes, sans chercher à modifier la formule de l'amidon par des hypothèses prématurées ; de nouvelles études sont nécessaires pour cela. Je ferai seulement remarquer que cette manière de voir fait espérer la possibilité d'expliquer ce phénomène autrement que par l'*action de présence* exercée par des acides très-avides d'eau, auxquels on fait jouer ici un rôle tout opposé.

Voici maintenant les conclusions pratiques que l'on peut tirer de ces observations :

1°. Dans la fabrication du glucose, où l'on regarde la réaction comme terminée quand la teinture d'iode ne bleuit plus la liqueur et qu'il n'y a plus de précipité avec l'alcool, une grande quantité de dextrine reste mélangée avec le sucre, et comme ce corps ne fermente pas avec la levûre, il cause un grand préjudice au consommateur. Il faut donc que les fabricants, s'ils veulent obtenir un bon produit, emploient une température plus élevée en opérant en vase clos et laissant en contact plus longtemps.

2°. La grande résistance que la dextrine présente à l'action de l'acide sulfurique dilué peut fournir un moyen de doser facilement un mélange de sucre de canne et de dextrine ; une ébullition d'une minute suffit pour modifier tout le sucre et le rendre apte à réagir sur le tartrate cupropotassique ; pendant ce temps la dextrine n'éprouve aucun changement.

S'il y avait en même temps de l'amidon, on s'en débarrasserait par la diastase, qui n'a d'action ni sur le sucre de canne ni sur la dextrine.

3°. L'énorme quantité d'orge que les brasseurs sont obligés d'employer pour produire un liquide peu riche en alcool trouve son explication dans la manière d'agir de la

diastase : les deux tiers de l'amidon passent dans la bière à l'état de dextrine, qui, du reste, donne à cette boisson une consistance un peu gommeuse, très-recherchée par les amateurs.

4°. Dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, où on produit le sucre avec de l'orge germé, il y a une perte inévitable des deux tiers.

FRANGES MOBILES INCOLORES OBSERVÉES PENDANT L'ÉCLIPSE DE SOLEIL DU 18 JUILLET 1860;

PAR M. MANNHEIM.

M. le capitaine Laussedat, dans le Rapport sur l'observation de l'éclipse totale de soleil du 18 juillet 1860 faite à Batna (Algérie) par la Commission (1) de l'École Polytechnique, qu'il a adressé à M. le Ministre de la Guerre, décrit cette observation de la manière suivante :

« Ce phénomène remarquable, dont Arago avait recommandé l'étude, a été observé avec le plus grand soin par M. le capitaine Mannheim. Dans le but de se ménager des moyens de juger quelles seraient la direction et la coloration des franges, M. Mannheim avait tendu une feuille de papier blanc sur la face ouest de la baraque de la lunette méridienne qui était suffisamment bien orientée. Quelques instants avant l'occultation complète du soleil, il avait invité MM. Belorger, lieutenant d'artillerie, Desmazes,

(1) Cette Commission était composée de :

MM. Laussedat, capitaine du génie, professeur à l'École Polytechnique,
Salicis, lieutenant de vaisseau,
Mannheim, capitaine d'artillerie, } répétiteurs,
Bour, ingénieur des mines,
et Girard, conservateur des collections scientifiques à la même École.

sous-lieutenant du génie, et Vidal, aide-major au 3e bataillon d'Afrique, à regarder en même temps que lui pour constater la nature et les différentes circonstances du phénomène qui allait sans doute se produire. Près d'une minute avant la disparition de la lumière qu'envoyait le croissant extrêmement délié du soleil, quelques franges très-faibles apparurent, puis on en vit une série d'autres de plus en plus marquées se succéder jusqu'au moment de l'occultation totale. Les franges étaient d'abord espacées de 1 décimètre environ; elles se sont ensuite rapprochées les unes des autres, et leur vitesse de translation a paru s'accroître. Sur toute l'étendue de la paroi de la baraque, ces franges semblaient rectilignes et parallèles. M. Mannheim en a rapidement tracé la direction, il a trouvé ensuite que leur inclinaison sur l'horizon était de $\frac{26}{22}$, et que le sens de leur mouvement était celui qu'indique la

Figure représentant à l'échelle de $\frac{1}{10}$ la feuille de papier couverte de franges.

flèche de la figure ci-contre. M. Mannheim, non plus que les autres personnes qui observaient avec lui, n'a aperçu de trace de coloration sur les franges ni sur le blanc du papier. L'obligation d'observer les thermomètres et les autres instruments météréologiques a empêché M. Mannheim de

voir la reproduction du phénomène des franges au moment où le soleil a reparu.

» MM. Chabrier et Henri, capitaines d'artillerie à Constantine, ont vu les franges avant et après l'occultation totale. Ce phénomène a été très-remarqué dans la même ville, à la porte de la Brèche, où se trouvaient un grand nombre d'Arabes. Les franges en traversant leurs burnous blancs produisaient, à ce qu'il paraît, un singulier effet. Au reste, dans la plupart des villes de l'Algérie, à Constantine, à Djigelli, à Biskra, elles ont été également vues à deux reprises. A Bône même, où l'éclipse n'a pas été totale, des personnes dignes de foi, entre autres M. le procureur impérial, ont affirmé que cette apparence s'était produite.

» La note que m'a remise M. le capitaine Mannheim à ce sujet, se termine ainsi : « Pour faire l'observation des » franges, j'ai suivi la recommandation d'Arago, que l'on » trouve dans la Notice sur l'éclipse de 1842, à la page 391 » de l'*Annuaire* pour 1846. J'ai décrit scrupuleusement » ce que j'ai vu, je laisse aux physiciens le soin de donner » l'explication de ce très-intéressant phénomène. » Arago écrivait en 1842 : « Quoi qu'il en soit, on ne pourrait » aujourd'hui entreprendre l'explication de ce phénomène » que d'une manière conjecturale. »

» J'ajoute que, dès que M. Mannheim m'eut fait part de son observation, nous fûmes frappés de la relation qui semblait exister entre la direction des franges et celle que devait avoir la tangente au disque solaire au point du premier contact intérieur. L'épreuve photographique n° 6 nous a permis de vérifier qu'en effet ces deux directions étaient sensiblement parallèles, en tenant compte, bien entendu, de ce que la face de la baraque était verticale, tandis que l'image photographique, convenablement employée, était celle du soleil projetée sur la sphère céleste. Il aurait aussi fallu se préoccuper de l'angle que formait le vertical du centre du soleil avec le méridien, au moment de l'ob-

servation, mais on peut voir sur l'épreuve n° 6 que le soleil était alors très-rapproché du premier vertical, ce qui dispensait de toute correction à cet égard (1). »

SUR LA CÉMENTATION DU FER;

PAR M. H. CARON,
Capitaine d'artillerie.

Les procédés employés dans l'industrie pour cémenter le fer varient par la composition des céments, mais tous se ressemblent par la manière d'opérer; on place la pièce à cémenter dans une boîte en tôle, en l'entourant soit de poussier de charbon ou de suie, soit de cuir carbonisé ou de corne, etc. Chaque méthode est préconisée par ceux qui l'emploient, mais l'explication du fait lui-même est jusqu'ici restée inconnue. En cherchant à me rendre compte du phénomène, j'ai pensé que la combinaison du fer et du charbon ne pouvait avoir lieu que par l'intermédiaire d'un composé carburé gazeux qui, pénétrant dans les pores du métal dilatés par la chaleur, y abandonnait son carbone. Or, d'après la nature même des céments employés dans l'industrie, ce composé m'a semblé devoir être un cyanure. Pour m'en assurer, j'ai fait les expériences suivantes.

L'appareil dont je me suis servi se compose d'un tube en porcelaine rempli de charbon de bois concassé en morceaux de la grosseur de 1 centimètre cube environ; au milieu du tube et suivant son axe est placée une barre de fer carrée qui se trouve ainsi complétement entourée de charbons. Ce tube est mis sur un fourneau à réverbère muni de son

(1) Cette vérification prouve suffisamment que les franges sont parallèles au contour d'ombre de la lune. (MANNHEIM.)

laboratoire et chauffé au coke. L'appareil ainsi disposé, j'ai fait passer successivement à travers le tube, porté au rouge, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'azote, de l'air, de l'hydrogène carboné pur, etc. Après deux heures de feu chaque fois, je n'ai jamais obtenu de cémentation ; quelquefois, et à de rares endroits, la surface du fer était un peu plus dure, mais dans tous les cas la cémentation toujours superficielle pouvait être attribuée à l'impureté du charbon ou du gaz.

Il n'en est pas de même si, au lieu de ces gaz, on fait passer du gaz ammoniac sec ; la cémentation alors est rapide et belle. Après deux heures de chauffe la barre retirée du tube, trempée immédiatement, puis martelée pour resserrer le grain et trempée de nouveau, accusait dans sa cassure une cémentation de 2 millimètres de profondeur, parfaitement régulière et à grain magnifique. A quelle cause attribuer la cémentation? Evidemment à l'action de l'ammoniaque sur le charbon ; ces deux corps à cette température ont dû former du cyanure d'ammonium gazeux qui a cédé son carbone au fer et donné ainsi naissance à l'acier.

Mais ceci n'était encore qu'une hypothèse : j'ai voulu constater directement l'action du cyanure d'ammonium. Pour cela j'ai supprimé le charbon dans le tube de porcelaine, je n'y ai laissé que le fer placé dans l'axe et soutenu dans cette position par ses deux extrémités ; j'ai préparé dans une cornue du cyanure d'ammonium que j'ai fait passer à l'état de gaz à travers le tube en porcelaine porté au rouge. Après deux heures de chauffe, la barre de fer a été retirée et a subi les mêmes opérations que la précédente ; elle était parfaitement cémentée, et l'extrémité voisine de l'arrivée du gaz l'était bien plus que l'autre. D'après cela, j'ai cru pouvoir conclure que dans ces expériences la cémentation avait été produite par le cyanure d'ammonium.

Le cyanure d'ammonium ne pouvait avoir seul la propriété de cémenter, il était plus que probable que les

autres cyanures alcalins devaient la posséder aussi; la trempe au prussiate, si connue dans l'industrie, en était une preuve; mais malheureusement dans ce cas la cémentation, n'étant jamais que superficielle, ne pouvait être comparée à l'autre.

Il m'a fallu par suite employer d'autres moyens pour arriver à la constatation de la cémentation par les cyanures alcalins.

Mon appareil étant disposé comme précédemment, j'ai imbibé les charbons avec une dissolution peu concentrée de carbonate de potasse, et j'ai fait passer dans le tube porté au rouge un courant très-lent d'air sec. On sait que dans ces circonstances il se forme du cyanure de potassium sensiblement volatil au rouge; c'est sur la formation de ce corps que je comptais pour cémenter le fer : en effet, après deux heures de chauffe, la barre accusait une cémentation magnifique et profonde de plus de 2 millimètres.

La soude, la baryte et la strontiane cémentent à peu près de la même manière sous l'influence du courant d'air; quant à la chaux, comme je m'y attendais, elle n'a produit aucune cémentation, et par cela même vient apporter une preuve de plus à l'appui de mon hypothèse sur la cémentation par les cyanures. Voici comment :

Il y a plusieurs années je me suis occupé de la préparation des cyanures alcalins par la voie sèche; pour les obtenir, je faisais passer du gaz ammoniac à travers un tube plein de charbon et porté au rouge; je dirigeais ensuite le cyanure d'ammonium ainsi formé dans un autre tube porté également au rouge et qui contenait des nacelles de charbon remplies de la base dont je voulais faire le cyanure. J'obtins ainsi et très-facilement les cyanures de potassium, sodium, barium, strontium, mais je ne pus jamais produire les cyanures de calcium, de magnésium, d'aluminium, etc.

La chaux ne pouvant, comme la baryte, former un cyanure sous l'influence de l'azote et du charbon, ne devait

donc pas, si mon hypothèse était vraie, être propre à la cémentation; la présence d'une base alcaline ne suffit pas, comme on le voit, pour produire la cémentation : il faut encore que cette base puisse, dans les circonstances où elle se trouve, former un cyanure. S'il n'y a pas de cyanure formé, il n'y a donc pas de cémentation.

Toutes les recettes plus ou moins bizarres employées dans l'industrie pour cémenter le fer peuvent s'expliquer par la formation des cyanures. Les charbons préparés contiennent toujours de la potasse ou de la soude; les matières animales qu'on y ajoute apportent aussi en même temps que l'alcali l'azote qui sert à le transformer en cyanure.

En résumé, il me semble que ces expériences démontrent d'une manière irrécusable que, pour obtenir une cémentation rapide et profonde, il faut favoriser au milieu du charbon qui entoure le fer la formation des cyanures alcalins que j'ai cités : l'application en serait des plus faciles dans l'industrie ; peut être aussi par ce moyen pourrait-on réduire de beaucoup la durée de la cémentation, et conserver par cela même une ténacité plus grande à la partie centrale du métal qui n'aurait pas été atteinte par la cémentation.

DE LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE PAR DIFFUSION;

Par M. G. GOVI.

La polarisation de la lumière atmosphérique a prouvé depuis fort longtemps que les gaz ont la faculté de polariser le mouvement lumineux, aussi bien que les corps solides et les liquides. Mais je ne sache pas que l'on ait essayé jusqu'ici d'expérimenter directement sur des corps gazeux pour y constater l'existence des forces polarisantes.

L'étude polariscopique de la lumière des comètes m'ayant amené à m'occuper de cette question, j'eus l'idée d'examiner ce qui arriverait à un faisceau lumineux auquel on ferait traverser une certaine épaisseur d'un milieu gazeux capable de le réfléchir ou de le diffuser.

Voici de quelle manière j'exécutai l'expérience. Par une ouverture ronde percée dans l'obturateur d'un *porte-lumière*, je fis pénétrer dans une chambre noire un gros faisceau de lumière solaire réfléchie par le miroir d'un héliostat. Cette lumière, provenant d'une réflexion en grande partie métallique, ne présentait que de faibles indices de polarisation. Je produisis alors dans la chambre noire une grande quantité de fumée en y brûlant beaucoup d'encens, et le faisceau lumineux s'y détacha immédiatement sous la forme d'un gros cylindre blanchâtre diffusant la lumière dans toutes les directions. Cette lumière, étudiée avec un polariscope, se montrait assez nettement polarisée, lors même qu'on examinait le cylindre perpendiculairement à son axe; mais l'intensité de la polarisation était vraiment extraordinaire quand la direction du rayon visuel formait un angle assez petit avec l'axe du cylindre du côté de la source lumineuse. On aurait dit que dans cette direction le phénomène était produit par un corps solide ou liquide agissant sur les molécules de l'éther. A partir de cette direction, la polarisation diminuait sensiblement, soit que l'on regardât le cylindre en se rapprochant de l'ouverture d'où pénétrait la lumière, soit qu'on l'examinât en s'éloignant dans le sens opposé. La lumière provenant de la colonne de fumée, vue par projection sur l'ouverture, n'était que très-faiblement polarisée.

Le phénomène, tel que je viens de le décrire, n'aurait rien d'extraordinaire, si ce n'est peut-être son intensité; mais ce qui me semble assez digne de fixer l'attention des physiciens, c'est que la lumière polarisée par diffusion ne paraissait pas provenir d'une simple réflexion sur les molé-

cules gazeuses, attendu que son plan de polarisation était perpendiculaire au plan dans lequel la réflexion devait avoir lieu. Ainsi, lorsqu'on examinait le cylindre lumineux tout autour de son axe, dans la direction de polarisation *maxima*, on trouvait que la lumière qui en émanait était polarisée tangentiellement au point de la surface du cylindre vers lequel on dirigeait le polariscope. Est-ce que le plan de polarisation de la lumière se serait déplacé en subissant des réflexions multipliées sur les particules gazeuses? Est-ce que l'action des gaz serait analogue dans ces circonstances à celle des corps réfringents? Voilà ce que l'expérience ne m'a pas encore permis de décider.

J'ai essayé de dépolariser complétement la lumière à son entrée dans la chambre noire, en la faisant passer au travers d'une feuille mince de papier blanc; les phénomènes, à l'intensité lumineuse près, ont été absolument les mêmes.

La lumière polarisée provenant de la réflexion sur une glace noire n'a pas éprouvé de modifications sensibles en subissant l'action de la fumée, et son plan de polarisation a conservé toujours sa direction primitive.

Il est possible qu'en réglant d'une manière convenable la quantité de la lumière polarisée incidente, on parvienne à trouver une limite d'action de molécules gazeuses au delà de laquelle la polarisation primitive du faisceau l'emporte sur les forces moléculaires du milieu que la lumière est obligée de traverser.

Les rapports que ces faits peuvent avoir avec les phénomènes de polarisation atmosphérique, et peut-être aussi avec la fluorescence et la couleur propre des corps, m'ont engagé à les publier, quelque incomplètes que soient encore mes observations à cet égard.

SAPONIFICATION DES CORPS GRAS PAR LES CARBONATES ANHYDRES;

PAR M. SCHEURER KESTNER.

Il était admis que la saponification des corps gras ne pouvait s'effectuer sans le concours de l'eau, lorsque M. Pelouze démontra (1) qu'on peut la provoquer en faisant agir les oxydes anhydres des métaux alcalins sur les graisses portées à une température de 250°. La glycérine, qui pour se former exige la présence de l'eau, ne semblait pas devoir être recherchée dans les produits obtenus ainsi; cependant M. Pelouze en constata la présence dans les savons calcaires préparés de cette manière, et il reconnut que l'oxyde de glycérile se dédouble, en donnant de la glycérine et des produits volatils ou gazeux. En effet, le suif perd pendant sa saponification 2 à 3 pour 100 de son poids.

Les carbonates anhydres des mêmes oxydes, soumis à l'action de la chaleur, en présence des corps gras, dégagent leur acide carbonique, tandis que les acides gras et l'oxyde se combinent pour former de véritables savons.

Ainsi, en chauffant graduellement un mélange de 100 parties de suif et de 22 à 25 parties de carbonate de soude, une assez vive réaction commence à se manifester vers 260°; le mélange se boursoufle en produisant un abondant dégagement de gaz; il faut, pour ne pas s'exposer à des pertes, opérer dans une cornue spacieuse, et modérer l'action de la chaleur, dès que la réaction a commencé; en agitant de temps à autre la cornue, afin de mélanger les deux matières qui tendent à se séparer, les gaz se dégagent d'une manière très-régulière.

A la fin de l'opération il faut élever encore un peu la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII, p. 371.

température, afin de décomposer les dernières traces de matière grasse, qui, n'étant plus en présence d'un aussi grand excès de carbonate, éprouvent la décomposition plus difficilement.

Au bout de quelques heures, on obtient une masse demi-fluide, jaunâtre, qui prend plus de consistance pendant le refroidissement.

Traitée par l'eau, cette matière s'y dissout peu à peu en produisant une liqueur opaline, qui se comporte en tous points comme celles de savon ordinaire.

Les carbonates alcalins, et surtout le chlorure de sodium, y occasionnent la formation d'un précipité de savon de soude qui se rassemble à la surface de la liqueur. Les acides minéraux affaiblis en séparent des acides gras, présentant les propriétés indiquées par M. Chevreul pour les acides gras du suif.

En employant le carbonate de chaux au lieu de celui de soude, dans la proportion de 18 à 20 parties de sel calcaire pour 100 parties de suif, la réaction se fait plus facilement qu'avec le sel sodique; on obtient une masse légèrement jaunâtre, assez dure pour être broyée.

100 grammes de ce savon calcaire, traités par l'eau, n'ont pas donné de glycérine; l'éther en a extrait quelques centigrammes d'une matière huileuse plus légère que l'eau, non volatile, insoluble dans les acides minéraux et dans les alcalis.

Les carbonates de baryte, de strontiane et de magnésie provoquent les mêmes réactions.

Enfin, en employant du carbonate de plomb, la décomposition se fait avec tant de rapidité, que les gaz se dégagent d'une manière tumultueuse, et l'on obtient un savon de plomb transformable par les acides en sel plombique et en acide gras.

Au lieu d'opérer sur le suif, on peut se servir d'huiles végétales qui donnent les mêmes produits. Lorsque l'action de la chaleur est suffisamment ménagée, l'oxyde de glycérile

subit seul une décomposition, tandis que les acides gras restent intacts, comme le prouvent les déterminations suivantes :

1°. 100 grammes de suif saponifiés par le carbonate de soude ont produit $94^{gr},8$ d'acides gras.

2°. 100 grammes de suif saponifiés par le carbonate de chaux ont produit $95^{gr},6$ d'acides gras.

En recueillant les gaz qui se dégagent, il se condense sur les parois du récipient de petites quantités ($\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 du corps gras) d'un liquide plus léger que l'eau, ayant l'odeur de l'acroléine, et doué d'une réaction franchement acide.

Les gaz recueillis à différents moments de l'opération sont formés par un mélange d'acide carbonique et d'un gaz combustible brûlant avec une flamme éclairante, exempt d'oxygène, mais donnant, par la combustion dans l'eudiomètre, de l'eau et de l'acide carbonique. Les proportions relatives des deux gaz varient d'un moment à l'autre, sans présenter cependant de très-grandes différences.

	Volume de gaz employé.	Après le traitement par la potasse.	En centièmes. CO^2.	Résidu.
Après $\frac{1}{2}$ heure...	240	60	75,0	25,0
1.....	225	51	77,4	22,6 — A
$1\frac{1}{2}$.....	232	52	77,6	22,4
2.....	236	58	75,5	24,5
3.....	252	63	75,0	25,0 — B
4..... ..	230	54	76,6	23,4
5.....	52	16	70,0	30,0

Le résidu provenant du traitement du gaz par la potasse caustique a donné à l'analyse les résultats suivants :

1°. 100 volumes du gaz combustible A privé d'acide carbonique par la potasse, et brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
50 volumes d'acide carbonique, et ont employé
124 volumes d'oxygène.

L'excès d'oxygène, mélangé à 2 volumes d'hydrogène, et brûlé par l'eudiomètre, a laissé un résidu de 2 volumes.

2°. 100 volumes du gaz combustible B privé d'acide carbonique par la potasse, et brûlés dans l'eudiomètre, ont fourni
45 volumes d'acide carbonique, et ont employé
118 volumes d'oxygène.

L'excès d'oxygène, mélangé à 2 volumes d'hydrogène, et brûlé dans l'eudiomètre, n'a pas laissé de résidu.

Ces résultats peuvent se représenter par un mélange de gaz des marais, $\text{C}H^4$, et d'hydrogène libre à volumes sensiblement égaux :

	I.	II.
Gaz des marais, $\text{C}H^4$.....	50	45
Hydrogène.....	48	55
Azote	2	»
	100	100

La présence du gaz des marais a été confirmée par la dissolution d'une portion du mélange gazeux dans l'alcool absolu.

En résumé, la composition totale des gaz analysés est la suivante :

Acide carbonique.....	75,30
Gaz de marais.....	11,85
Hydrogène	12,85
	100,00

La présence de l'hydrogène libre dans les produits de la décomposition des graisses par les carbonates anhydres rappelle celle provoquée sur ces corps par la chaleur rouge. On sait en effet (1) que les corps gras portés au rouge nais-

(1) Liebig, *Chimie organique*, t. II, p. 258; 1842.

sant dégagent des hydrocarbures, de l'acide carbonique et de l'hydrogène libre.

L'absence de la glycérine, la présence d'un peu d'acroléine et d'une plus grande quantité de produits gazeux, montrent que, dans la saponification par les carbonates anhydres, l'oxyde de glycérile éprouve des modifications plus profondes que dans celle obtenue par les oxydes anhydres.

ACTION DE L'IODE SUR UNE SOLUTION CONCENTRÉE DE CYANURE DE POTASSIUM,

Production instantanée de cristaux d'iodocyanure de potassium;

Par M. LANGLOIS.

Ces cristaux se sont produits pendant une expérience que j'ai entreprise dans le but d'obtenir du paracyanogène au moyen du procédé indiqué par M. Spencer. Dans ce procédé on soumet à l'action du chlore, du brome ou de l'iode, une solution de cyanure de potassium, dont la densité doit être de 1,2. J'ai suivi ces indications en opérant d'abord avec de l'iode, dont l'emploi dans ce cas me paraissait conduire à une réaction facile. Il s'est dissous sans donner lieu sur-le-champ à aucun phénomène apparent; il n'a commencé à colorer la solution que lorsque le cyanure a été entièrement décomposé. La liqueur exhalait l'odeur du cyanogène ou de l'iodure de cyanogène, mais du paracyanogène ne s'y déposait pas. J'eus alors la pensée de faire agir l'iode sur une dissolution de cyanure de potassium beaucoup plus concentrée que celle que je venais d'employer. L'action fut instantanée, les parcelles d'iode se changèrent immédiatement en cristaux incolores, ayant

l'aspect d'aiguilles d'une très-grande finesse. Ce changement est fort remarquable, l'œil peut le suivre aisément. On produit abondamment ces cristaux en faisant dissoudre une partie de cyanure de potassium dans deux parties d'eau distillée, et en ajoutant successivement l'iode à la dissolution dans la proportion de 2 équivalents de ce métalloïde pour 1 équivalent de cyanure. De la chaleur se développe en même temps que les cristaux se forment. On recueille ceux-ci sur un filtre, et on ne tarde pas à en voir de semblables se produire par le refroidissement du liquide. Ces faits m'avaient offert, au moment où ils se montraient, un grand intérêt; je croyais qu'on ne les avait pas encore observés. On ne les trouve pas signalés dans les Traités de Chimie qui ont paru récemment. M. de Liebig seul en parle dans son ouvrage de chimie organique, publié en France en 1840. On lit dans le Ier volume, page 179, qu'une solution concentrée de cyanure de potassium, soumise à l'action de l'iode, fournit en se refroidissant des cristaux desquels la chaleur volatilise de l'iodure de cyanogène; le résidu contenait de l'iodure de potassium. La Note n'en dit pas plus, mais son existence devait naturellement diminuer l'importance des résultats que j'avais obtenus. Aussi aurais-je hésité à les faire connaître, si je n'avais pas eu quelques nouvelles remarques à produire. Pour moi, l'iodure de potassium n'existe pas accidentellement dans les cristaux, mais il en est bien certainement une des parties constituantes. La formation de ces cristaux doit toujours être instantanée, il faut qu'ils puissent se substituer à l'iode au fur et à mesure de sa disparition. Comme il n'est pas facile de les obtenir constamment en n'étant guidé que par les quelques renseignements contenus dans l'ouvrage de M. de Liebig, on peut présumer qu'ils n'ont pas été souvent reproduits, ce qui expliquerait pourquoi leur étude est restée incomplète.

L'action de l'iode sur les cyanures métalliques n'est peut-

être pas aussi limitée qu'on semble le croire; les deux iodures qui résultent de cette action conservent encore, après leur formation, une tendance à s'unir entre eux, à moins qu'une cause quelconque ne vienne s'y opposer. L'une de ces causes est sans contredit le calorique dont ce genre de phénomènes s'accompagne toujours; l'eau en est une aussi quand l'iode doit agir sur un cyanure en dissolution dans ce liquide, comme cela a lieu avec le cyanure de potassium. La combinaison de l'iodure de cyanogène avec l'iodure de potassium ne peut donc se faire que sous certaines conditions qu'on voit se réaliser en ne s'écartant pas trop des indications que j'ai données. La stabilité de cette combinaison n'est pas non plus très-grande, les deux corps binaires qui la représentent n'y perdent pas complétement les affinités dont ils jouissent à l'état de liberté. Il est difficile, par conséquent, de purifier les cristaux formés d'iodure de cyanogène et d'iodure de potassium, sans en modifier la constitution. En effet, quand on essaye de les laver avec de l'eau distillée, on dissout toujours plus d'iodure de potassium que d'iodure de cyanogène; on finit même, en continuant l'action de l'eau, par enlever entièrement le premier de ces corps. L'éther rectifié, tout à fait privé d'alcool, agit d'une manière opposée à celle de l'eau; il dissout l'iodure de cyanogène et laisse libre l'iodure de potassium.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas impossible, comme nous le verrons bientôt, d'obtenir, avec ces deux corps, un composé assez bien défini.

Lorsqu'on examine au microscope les cristaux nouvellement produits par le seul contact de l'iode avec une solution concentrée de cyanure de potassium, on en apprécie facilement la forme; ils offrent à la vue de longues aiguilles transparentes et prismatiques. Ces aiguilles cristallines, conservées au contact de l'air sur une larme de verre placée au-dessous de la lentille du microscope, ne tardent pas à se transformer en cristaux cubiques constitués uniquement

par de l'iodure de potassium. L'iodure de cyanogène se volatilise et disparaît promptement. Cette transformation, que l'on peut à la rigueur suivre des yeux, n'a pas lieu quand les cristaux sont maintenus entre deux lames de verre.

Ces mêmes cristaux, desséchés seulement entre des feuilles de papier à filtrer, fondent à une température de 90°, en donnant déjà à cette température de l'iodure de cyanogène dont le dégagement est beaucoup plus abondant vers 120° à 130°. Si la chaleur s'élève plus encore, on voit se produire aussi des vapeurs d'iode, et on obtient pour résidu de l'iodure de potassium, accompagné d'une matière noire ayant tout à fait l'aspect du paracyanogène. En chauffant ce résidu au contact de l'air, la matière noire se trouve brûlée, et il ne reste pas autre chose que de l'iodure de potassium. Quand les cristaux sont gardés pendant un certain temps sous une cloche où l'air a été desséché, ils deviennent opaques, perdent par conséquent de l'eau et aussi, comme nous l'avons déjà dit, une quantité notable d'iodure de cyanogène ; ils ne fondent plus alors à 90°, ainsi que cela a lieu lorsqu'ils sont hydratés.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool concentré et l'éther à 60° de l'aréomètre de Baumé. Ce dernier liquide les modifie un peu en les dissolvant, mais il fournit par l'évaporation à l'air libre de nouveaux cristaux d'une composition constante. La liqueur éthérée prend une teinte légèrement jaunâtre; il se forme à sa partie inférieure une faible couche aqueuse contenant de l'iodure de potassium. On sépare facilement les deux couches liquides au moyen d'un entonnoir à robinet. On filtre la dissolution éthérée, on la reçoit dans une capsule de verre et on abandonne celle-ci à l'air libre. Au bout de quelques heures, l'éther disparaissant par évaporation, la capsule se remplit de très-longues et très-belles aiguilles prismatiques, beaucoup plus grosses que celles formées primitivement dans la liqueur aqueuse;

elles se comportent comme ces dernières au contact de la chaleur. Introduites dans une petite cornue de verre plongeant dans un bain d'eau chaude, elles commencent à donner des vapeurs d'iodure de cyanogène à 95°, mais la production en est très-lente à cette température. Entre 120° et 130°, chaleur constante qu'on obtient aisément en faisant passer la cornue du bain d'eau dans un bain d'huile, les cristaux fondent, et le phénomène s'accompagne d'un dégagement considérable d'iodure de cyanogène. Des vapeurs d'iode apparaissent en même temps, quand on ne maintient pas la chaleur dans les limites que je viens d'indiquer. On trouve au fond de la cornue de l'iodure de potassium et une matière noire analogue au paracyanogène, et dont j'ai déjà parlé.

Les cristaux d'iodocyanure de potassium jouissent de propriétés appartenant tout à la fois aux deux corps binaires dont ils sont formés. Ils ont une saveur piquante; leur dissolution aqueuse, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfureux, bleuit l'amidon ; elle précipite en blanc jaunâtre l'azotate d'argent, en jaune les sels de plomb et en rouge le bichlorure de mercure. L'azotate d'argent ammoniacal y produit un précipité noir dont je n'ai pas encore déterminé la nature.

D'après les propriétés de ces cristaux, on voit qu'ils contiennent de l'iodure de potassium, de l'iodure de cyanogène et de l'eau de cristallisation. On ne peut tenter de les dessécher sans s'exposer à leur faire perdre une quantité sensible d'iodure de cyanogène. Je les ai donc analysés en ne changeant rien aux caractères qu'ils présentent au moment où ils se forment. Il est facile d'y apprécier la proportion d'iodure de potassium; il suffit pour cela d'en décomposer un poids déterminé dans un très-petit creuset de platine muni de son couvercle et porté à la chaleur rouge. Le poids dont s'accroît le creuset donne celui de l'iodure de potassium qu'on retrouve là avec sa constitution habituelle et dans un grand état de pureté.

J'avais eu la pensée de transformer, au moyen d'une solution concentrée de potasse caustique, l'iodure de cyanogène en cyanure et iodure de potassium, puis de faire passer, par la calcination, à l'état d'iodure la petite quantité d'iodate de potasse qui prend ordinairement naissance dans cette réaction. Je me suis aperçu bientôt que la réaction n'est jamais complète, et que la liqueur alcaline continue pendant longtemps à exhaler l'odeur du cyanogène ou du cyanure d'iode.

On arrive à un résultat plus satisfaisant en employant, au lieu de potasse, une solution d'acide sulfureux, récemment préparée et ne contenant pas d'acide sulfurique. On opère dans un petit ballon de verre contenant de l'eau distillée et pouvant être bouché à volonté. On y introduit les cristaux, après en avoir pris exactement le poids. Leur densité étant plus grande que celle de l'eau, ils occupent bien vite le fond de ce liquide; on ajoute alors par gouttes de l'acide sulfureux dont le contact avec les cristaux détermine immédiatement la transformation de l'iode en acide iodhydrique et celle du cyanogène en acide cyanhydrique. On verse dans la liqueur un excès de nitrate d'argent; on obtient un précipité représenté, presque en totalité, par de l'iodure et du cyanure d'argent, mais toujours accompagnés cependant d'une faible quantité de sulfate et de sulfite du même métal. On parvient à en dissoudre les deux derniers sels, et par conséquent à débarrasser entièrement l'iodure et le cyanure d'argent, en soumettant le précipité à des lavages répétés avec de l'eau distillée contenant un peu d'acide azotique. Cette opération est terminée quand les eaux de lavage ne donnent plus aucun trouble par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

L'iodure et le cyanure d'argent, constituant alors le résidu, sont isolés l'un de l'autre à l'aide de l'ammoniaque liquide dans laquelle le cyanure se dissout facilement, tandis que l'iodure, comme on le sait, y est à peine soluble.

Les résultats ont toujours été très-constants dans leurs rapports, ce qui m'a dispensé de recourir à un autre mode d'analyse. La quantité d'iode est celle qui est justement nécessaire pour former avec le potassium et le cyanogène les deux iodures dont les cristaux sont composés. Quant à l'eau qu'ils contiennent, la proportion en a été seulement fixée par le calcul.

	1re expér.	2e expér.	Formule : Kl, 4 Cy I, 8 HO.
Iodure de potassium..	18,60	18,91	19,54
Iodure de cyanogène..	72,39	72,76	71,99
Eau.....	9,01	8,33	8,47
	100,00	100,00	100,00

Je compléterai prochainement cette Note en décrivant les phénomènes qu'on observe lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur une solution aqueuse de cyanure de potassium maintenue à la température de zéro dans un bain de glace.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'état de certains éléments au moment des réactions chimiques; par M. B.-C. Brodie (1).

Nous avons inséré récemment dans les *Annales* des extraits de divers Mémoires de M. Schœnbein sur l'oxygène et sur l'ozone. Parmi les faits les plus intéressants que M. Schœnbein a signalés à l'attention des chimistes, il faut compter ceux qui sont relatifs à l'action réciproque de certains peroxydes et acides métalliques. Dans la catalyse de l'eau oxygénée par l'acide chromique, comme s'exprime M. Schœnbein, on observe une réduction de l'acide chromique et un dégagement abondant d'oxygène ordinaire. Ce fait et d'autres du même genre ont engagé l'auteur à admettre que les peroxydes contiennent l'oxygène en deux états différents qu'il a qualifiés de positif et de négatif. L'oxygène ordinaire résulterait de la combinaison de l'oxygène positif avec l'oxygène négatif.

Ni les faits concernant l'action réciproque de certains peroxydes, ni l'interprétation que M. Schœnbein en donne, ne peuvent être considérés comme nouveaux. Le lecteur en jugera par l'extrait que nous allons donner d'un Mémoire de M. Brodie, Mémoire publié en 1850 et qui paraît avoir échappé à l'attention de la plupart des chimistes.

Dans ce Mémoire M. Brodie énonce les propositions suivantes :

(1) *Philosophical Transactions* (1850, part. II, p. 759).

1. Lorsque 2 particules (1) se combinent chimiquement, il existe entre elles une certaine relation chimique que l'on peut exprimer par les termes positif et négatif. On peut nommer différence chimique des particules, la différence de leur condition positive ou négative.

2. Lorsqu'une combinaison chimique s'effectue entre les particules dont se composent deux ou plusieurs substances, une différence chimique existe entre les particules de chaque substance, de telle sorte que les particules de la même substance se trouvent l'une vis-à-vis de l'autre dans une relation positive et négative.

3. La relation chimique entre deux quelconques des particules de ces substances est déterminée par la relation chimique de toutes les autres particules avec lesquelles elles sont actuellement engagées en combinaison. Des substances dont les particules présentent les unes vis-à-vis des autres ces relations chimiques particulières, se trouvent dans un état de polarité chimique.

Les exemples suivants feront comprendre la signification et la portée de ces propositions.

L'argent ne s'oxyde pas par l'action directe de l'oxygène sur le métal; mais l'oxyde d'argent se forme facilement lorsqu'on fait bouillir le chlorure avec la potasse. Les particules de l'oxygène et de l'argent ont donc acquis, par suite de leur combinaison avec le chlore et le potassium, une relation chimique ou une affinité qu'ils ne possèdent pas dans d'autres circonstances. Voilà le fait. On trouve une interprétation rationnelle de ce fait dans l'équation suivante :

$$\overset{+}{\mathrm{Ag}}\overset{-}{\mathrm{Cl}}\overset{+}{\mathrm{K}}\overset{-}{\mathrm{O}} = \mathrm{AgO} + \mathrm{KCl},$$

dans laquelle sont indiquées les relations de polarité des substances qui réagissent.

---

(1) Two particles.

Lorsque le bioxyde d'azote agit chimiquement sur l'oxygène, ce gaz est amené dans un état de polarité ; pendant que la moitié des particules de la masse de l'oxygène se combine au bioxyde d'azote, les autres prennent la faculté de se combiner dans une direction opposée. Lorsque, par exemple, la réaction se passe se présence de l'acide sulfureux, celui-ci est oxydé en même temps que le bioxyde d'azote.

On peut exprimer ce phénomène par l'équation suivante :

$$\overset{+}{\mathrm{Az}}\mathrm{O}^2\,\overset{-}{\mathrm{O}}\,\overset{+}{\mathrm{O}}\,\overset{-}{\mathrm{SO}}^2 = \mathrm{AzO}^3 + \mathrm{SO}^3.$$

On sait que le chlore sec est sans action sur l'acide sulfureux. L'acide chlorosulfurique de M. Regnault, $\mathrm{SO}^2\mathrm{Cl}$, se forme en même temps que la liqueur des Hollandais, $\mathrm{C}^4\mathrm{H}^4\mathrm{Cl}^2$, lorsque le chlore agit sur un mélange d'acide sulfureux et de gaz oléfiant. La formation de ces deux composés est due à la division polaire du chlore, et nous pouvons concevoir que la réaction s'accomplit de la manière suivante :

$$\underbrace{\mathrm{C}^2\overset{+}{\mathrm{H}}{}^2\,\overset{-}{\mathrm{Cl}}\,\overset{+}{\mathrm{Cl}}\,\overset{-}{\mathrm{SO}}^2} = \mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\mathrm{Cl} + \mathrm{SO}^2\mathrm{Cl}.$$

M. Kuhlmann a démontré qu'au contact de l'éponge de platine chauffée un mélange d'un oxyde quelconque de l'azote avec de l'hydrogène donne de l'eau et de l'ammoniaque. Cette réaction peut être envisagée comme une double décomposition entre les éléments de l'acide azoteux, par exemple, et ceux de l'hydrogène considéré comme formé par l'union de particules se trouvant dans un état polaire :

$$\overset{+}{\mathrm{Az}}\mathrm{O}^3\,\overset{-}{\mathrm{H}}{}^3\,\overset{+}{\mathrm{H}}{}^3 = 3\,\mathrm{HO} + \mathrm{AzH}^3.$$

Dans ce cas l'hydrogène est *naissant* parce qu'il vient de se séparer de lui-même par le dédoublement de $\overset{+}{\mathrm{H}}{}^3\overset{-}{\mathrm{H}}{}^3$.

On sait par les recherches de M. H. Rose qu'en ajoutant

du sublimé corrosif à un mélange d'acide chlorhydrique et de zinc, mélange qui dégage des torrents de gaz hydrogène, le dégagement de gaz cesse immédiatement, et le zinc s'amalgame. Cette expérience curieuse s'explique si l'on admet que la combinaison du zinc avec le mercure s'accomplit en quelque sorte dans une direction différente que la combinaison du zinc avec le chlore :

$$\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl}\,\overset{+}{Zn}\,\overset{-}{Zn}\,\overset{+}{Hg}\,\overset{-}{Cl} = HCl + ZnHg + ZnCl.$$

Une autre expérience avec le même métal montre d'une manière fort claire comment une combinaison chimique en détermine une autre. Le zinc, on le sait, décompose lentement, avec dégagement d'hydrogène, une solution concentrée et bouillante de potasse caustique; mais quand on place dans cette solution quelques cristaux de nitre ou de nitrite de potasse, le zinc est rapidement dissous avec dégagement d'ammoniaque. C'est que dans ces conditions la division polaire du zinc s'effectue avec la plus grande facilité, le métal étant oxydé dans deux directions différentes :

$$\overset{+}{H^3}\,\overset{-}{O^3}\,\overset{+}{Zn^3}\,\overset{-}{Zn^3}\,\overset{+}{O^3}\,\overset{-}{Az} = AzH^3 + 6\,ZnO.$$

Aux arguments tirés des expériences précédentes on peut en ajouter un autre qui s'appuie sur les phénomènes de substitution. La division du chlore qui s'effectue dans les réactions de substitution est un fait tout à fait analogue à la division de cet élément dans la réaction qui donne naissance à l'acide chlorosulfurique et qui a été indiquée plus haut. La question est celle-ci. Pourquoi, même avec la plus petite quantité de chlore, une portion du chlore se combine-t-elle toujours avec le corps organique? Pourquoi l'hydrogène n'est-il jamais enlevé purement et simplement? C'est que l'une de ces deux actions détermine l'autre, précisément comme la combinaison du chlore avec le gaz oléfiant

détermine la combinaison de ce corps avec le gaz sulfureux.

[On pourrait dire que la molécule de chlore est double, formée de 2 atomes et qu'elle se coupe en deux, selon l'expression de M. Dumas (1), chaque atome de chlore se combinant dans deux directions différentes, l'un avec l'hydrogène, l'autre avec le corps organique.]

Dans le cours de ses recherches sur les hypophosphites, M. Wurtz a découvert une combinaison fort singulière, l'hydrure de cuivre. Il a démontré que ce corps, dont la composition est représentée par la formule

$$Cu^2H,$$

est décomposé par l'acide chlorhydrique avec formation de chlorure cuivreux et dégagement d'hydrogène, cet hydrogène provenant non-seulement de l'hydrure, mais encore de l'acide. Cette décomposition a paru inexplicable à M. Wurtz, qui l'a attribuée à une action de contact. Il est facile de s'en rendre compte; bien plus, il eût été possible de la prévoir en s'appuyant sur les principes développés précédemment. En effet, cette décomposition est analogue à celle que subit l'oxyde cuivreux dans les mêmes circonstances et peut être représentée par l'équation suivante :

$$\overset{+}{Cu^2}\overset{-}{H}\,\overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = Cu^2Cl + H^2.$$

Cette expérience jette du jour sur la cause de certaines décompositions dont l'explication a offert jusqu'à présent des difficultés. Un alliage de platine et d'argent se dissout dans l'acide nitrique, qui n'agit pas sur le platine seul; de même un alliage de cuivre et de zinc est dissous par des acides qui sont sans action sur le cuivre seul. L'action de l'acide chlorhydrique sur un tel alliage est tout à fait ana-

---

(1) *Traité de Chimie appliquée aux arts.* (A. W.)

logue à l'action de cet acide sur l'hydrure de cuivre et peut être représentée par l'équation suivante :

$$\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}\ \overset{+}{Zn}\overset{-}{Cu}\ \overset{+}{Cl}\overset{-}{H} = ClZn + CuCl + H^2.$$

Ici, comme dans les cas précédents, il est nécessaire, pour comprendre l'expérience, de faire intervenir la composition polaire de l'hydrogène.

On voit par les exemples que nous venons de citer quel sens M. Brodie attache à cette expression de *polarisation chimique,* qu'il a employée longtemps avant M. Schœnbein, et qui marque cette *différence alternative* de la condition des particules, par laquelle l'action chimique est propagée.

En ce qui concerne l'action réciproque de certains peroxydes, nous devons nous borner à extraire du Mémoire de M. Brodie les résultats suivants :

Lorsqu'une solution de bichromate de potasse est introduite dans une solution concentrée et acide de peroxyde de barium dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, il se produit aussitôt un vif dégagement d'oxygène. Isolément ces solutions sont stables: mais lorsqu'on les réunit, elles sont décomposées l'une et l'autre; l'acide chromique se convertit en chlorure de chrome, le peroxyde d'hydrogène en eau, et l'oxygène formé est dû à la décomposition simultanée des deux corps :

$$3\,HCl + 2\,CrO^3 + 3\,HO^2 = Cr^2Cl^3 + 6\,HO + 3\,O^2.$$

L'auteur regarde l'oxygène lui-même comme le véritable agent réducteur dans cette expérience. Il pense que l'acide chromique est décomposé par l'oxygène du peroxyde d'hydrogène suivant la même loi et par la même raison qu'il le serait par l'hydrogène lui-même si un morceau de zinc était introduit dans la solution acide, cette raison étant la polarité de la particule.

Lorsque le manganate de potasse, le peroxyde de manganèse

et différentes autres substances sont substituées au bichromate de potasse, dans l'expérience précédente, on observe une décomposition analogue. Quand on introduit du peroxyde de barium dans une solution *neutre* ou *alcaline* de prussiate rouge, il se dégage en abondance de l'oxygène provenant à la fois du peroxyde de barium et du prussiate rouge, lequel se convertit en prussiate jaune.

On sait par les expériences de Thenard que l'eau oxygénée est capable d'exercer certaines actions réductrices; que l'oxyde d'argent, par exemple, perd son oxygène au contact du peroxyde d'hydrogène qui se décompose lui-même.

M. Brodie s'est assuré que le peroxyde de barium peut occasionner de semblables effets de réduction.

Lorsqu'on le met en contact avec de l'oxyde, du chlorure, du carbonate ou du sulfate d'argent, et une certaine quantité d'eau, ce mélange, maintenu à la température ordinaire ou chauffé à 100°, dégage de l'oxygène en même temps qu'une portion de l'argent se réduit à l'état métallique. Mais dans ces expériences la quantité d'argent réduite n'est jamais équivalente à l'oxygène qu'abandonne le bioxyde en se réduisant en baryte; et il est à remarquer qu'avec le sulfate d'argent la réduction est tellement faible, que l'action de ce sel peut être presque assimilée à une action de contact. L'iode au contraire décompose le peroxyde de barium équivalent à équivalent. Lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange sec des deux corps, on observe un dégagement tumultueux d'oxygène et il se forme de l'iodure de barium :

$$\overset{-}{I}\overset{+}{Ba}\ \overset{-}{O}\overset{+}{O} = IBa + O^2.$$

Sur l'acide bibromosuccinique et sur la production artificielle de l'acide tartrique; par MM. Perkin et Duppa (1).

Acide bibromosuccinique. — On a essayé de produire cette substance par l'action directe du brome sur l'acide succinique, mais on n'a pas obtenu de résultats satisfaisants (2). Le procédé à l'aide duquel l'acide bibromosuccinique peut être préparé est le suivant :

Volumes égaux de brome et de chlorure de succinyle sont chauffés pendant trois à quatre heures, dans un tube fort et scellé à la lampe, à la température de 120 à 130°. Après le refroidissement, le tube est ouvert avec soin de manière que l'acide bromhydrique formé puisse s'échapper lentement; si l'on ouvrait le tube trop brusquement, son contenu serait projeté et perdu. Le produit ainsi obtenu est un liquide oléagineux qui constitue le chlorure impur de bibromosuccinyle. On le décompose en l'agitant pendant une heure ou deux avec deux ou trois fois son volume d'eau. Le nouvel acide se dépose alors en quantité considérable, sous forme d'un précipité cristallin. On le purifie en le lavant à l'eau qui enlève l'acide chlorhydrique et un autre acide extrêmement soluble. On le dissout ensuite dans une solution moyennement concentrée de carbonate de soude, et on filtre pour séparer une petite quantité d'une substance oléagineuse. Le sel de soude étant décomposé par l'acide nitrique, le nouvel acide se sépare sous forme d'un précipité cristallin. Celui-ci, lavé sur le filtre avec de l'eau froide et séché, constitue l'acide bibromosuccinique pur. La composition

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 102; juillet 1860. Nous avons annoncé dans le numéro précédent de ces *Annales* l'importante découverte de MM. Perkin et Duppa et nous donnons aujourd'hui les détails de leurs expériences.

(2) Voir le Mémoire de M. Kekulé à la page 119 de ce volume.

de cet acide est représentée par la formule

$$C^8H^4Br^2O^8.$$

Il se dissout difficilement dans l'eau froide, assez facilement dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en prismes opaques. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'aide de ce dernier liquide on sépare facilement de petites quantités d'acide bibromosuccinique de sa solution aqueuse. Les cristaux de cet acide décrépitent lorsqu'on les chauffe doucement; mais lorsqu'on les soumet à une température élevée, ils se décomposent en dégageant de l'acide bromhydrique. Ils possèdent une saveur acide, et leur solution rougit le tournesol.

Le bibromosuccinate de sodium est très-soluble et paraît contenir de l'eau de cristallisation; celui de potassium est un sel blanc cristallin, peu soluble.

Le bibromosuccinate d'argent est obtenu lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à la solution de l'un des sels précédents. C'est un sel blanc presque insoluble dans l'eau et qui renferme $C^8H^2Br^2Ag^2O^8$. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se décompose graduellement en dégageant de l'acide carbonique et en formant du bromure d'argent. L'ébullition doit être prolongée jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé. Le tout est ensuite jeté sur un filtre, et la portion insoluble, qui consiste principalement en bromure d'argent, est bien lavée avec de l'eau. Le liquide filtré, qui renferme une petite quantité d'argent en solution, est additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, filtré de nouveau et évaporé au bain-marie en consistance sirupeuse. Après avoir séjourné pendant vingt-quatre heures sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, ce liquide se remplit d'une quantité considérable de beaux cristaux que l'on sépare du résidu sirupeux et qu'on lave rapidement avec de l'alcool froid. Ces cristaux sont de l'acide tartrique. On s'en est

assuré en les transformant partiellement en crème de tartre. Les nombres obtenus dans l'analyse de ce sel s'accordent avec la formule

$$C^5H^8KO^{12}.$$

L'équation suivante rend compte de ce mode de formation si intéressant de l'acide tartrique :

$$\left.\begin{matrix}(C^8H^2Br^2O^4)\\ Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2H^2O^2 = \left.\begin{matrix}(C^8H^2O^4)''''\\ H^4\end{matrix}\right\}O^8 + 2AgBr.$$

Cette équation et la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^8H^2O^4)''''\\ H^4\end{matrix}\right\}O^8$$

montrent que l'acide tartrique dérive de 4 molécules d'eau. Le résidu sirupeux dont l'acide tartrique a été séparé paraît être de *l'acide pyruvique*, lequel, comme on sait, dérive de l'acide tartrique par la perte d'acide carbonique et d'eau. Il est possible, en effet, qu'une portion de l'acide tartrique au moment de sa formation se dédouble en acide carbonique, en eau et en acide pyruvique.

Sur le zinc-méthyle; par M. J.-A. Wanklyn (1).

On sait que la préparation du zinc-méthyle à l'état de pureté est une opération difficile, et impossible à exécuter dans l'appareil que M. Frankland a décrit et qu'on emploie avec tant d'avantage pour préparer le zinc-éthyle. Lorsqu'on chauffe dans le digesteur de M. Frankland (2) un mélange de zinc, d'iodure de méthyle et d'éther, on obtient,

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 124; juillet 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLV, p. 114.

comme on sait, une solution éthérée de zinc-méthyle, solution dont il est impossible de séparer le zinc-méthyle par distillation fractionnée. La présence de l'éther favorise, comme on sait, la décomposition de l'iodure de méthyle par le zinc, et diminue la quantité de gaz mis en liberté.

L'auteur a trouvé qu'une solution de zinc-méthyle dans l'éther possède la même propriété, et a fondé sur ce fait un procédé pour préparer de l'iodure de méthyle pur.

Il a commencé par se procurer une solution concentrée de zinc-méthyle dans l'éther. Cette solution a été mélangée d'iodure de méthyle et chauffée au bain-marie avec du zinc dans des tubes fermés. Le produit de la réaction a été distillé. On a obtenu ainsi une solution plus concentrée de zinc-méthyle, qu'on a traitée de nouveau de la même manière, et en répétant les opérations un certain nombre de fois, on a obtenu un liquide dans lequel la quantité d'éther primitivement employée était très-petite par rapport au zinc-méthyle formé.

Les digestions ont toujours été faites au bain-marie, la substance étant renfermée dans des tubes de verre. Pour qu'on puisse décomposer en toute sûreté une trentaine de grammes d'iodure de méthyle dans un seul tube, il convient d'ouvrir celui-ci plusieurs fois dans le cours d'une digestion. On évite ainsi une accumulation dangereuse de gaz hydrocarbonés. Finalement, et pour enlever les dernières portions d'iodure de méthyle, on fait digérer le produit avec du zinc métallique avant de le distiller une dernière fois.

L'iodure de zinc forme avec le zinc-méthyle un composé cristallin d'une grande beauté. Ce composé, qui renferme probablement 1 équivalent de zinc-méthyle et 1 équivalent d'iodure de zinc, correspond à l'iodure de mercuro-méthyle

de M. Frankland

$$\underbrace{Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix} \right.}_{\text{Composé double de zinc.}} \qquad \underbrace{Hg^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix} \right.}_{\text{Composé double de mercure.}}$$

Le zinc-méthyle est un corps très-inflammable qui se décompose avec une grande violence au contact de l'eau, ainsi que M. Frankland l'a fait remarquer. Il se forme dans cette circonstance de l'hydrure de méthyle et de l'oxyde de zinc.

Le zinc-méthyle, chauffé à l'abri du contact de l'air, supporte sans se décomposer une température de 200 degrés ; à 270 degrés il commence à déposer du zinc métallique et à dégager des gaz carbonés.

Les fumées qu'il répand n'ont pas paru exercer l'action vénéneuse signalée par M. Frankland. La densité de vapeur du zinc-méthyle, déterminée par la méthode de Gay-Lussac, a été trouvée égale à 3,291. Ce nombre correspond à la formule

$$\left. \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} Zn^2 = 4 \text{ vol.}$$

On a souvent dit que les métaux étaient les représentants de l'hydrogène, et pourtant dans aucun composé d'un métal avec un radical hydro-carboné le métal n'a été trouvé dans l'état de condensation de l'hydrogène. Si l'on compare volumes égaux de ces corps organo-métalliques, leurs formules sont les suivantes :

$$\underbrace{\left. \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} Zn^2}_{\text{Zinc-méthyle.}} \qquad \underbrace{\left. \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} Zn^2}_{\text{Zinc-éthyle.}} \qquad \underbrace{\left. \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} Hg^2}_{\text{Mercuriméthyle.}} \qquad \underbrace{\left. \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} Hg^2}_{\text{Mercuréthyle.}}$$

et

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array}\right\} Sn^2 \qquad \left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array}\right\} Sn^2$$

Distanméthyle. Distannéthyle.

D'un autre côté, les formules de volumes égaux des corps hydrogénés et oxygénés correspondants sont :

$$\begin{array}{c} C^2H^3 \\ H \end{array} \qquad \left.\begin{array}{c} C^4H^5 \\ H \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array}\right\} O^2$$

Hydrure de méthyle. Hydrure d'éthyle. Ether méthylique. Ether éthylique.

En comparant ces deux séries de formules, on voit que les métaux, en ce qui concerne leur état de condensation dans leurs composés hydrocarbonés, ne représentent pas de l'hydrogène : le mercure et le zinc représentent de l'oxygène (1).

---

(1) Cela prouve que le mercure et le zinc sont diatomiques comme l'oxygène, et que si l'on prend pour poids atomique de l'oxygène le nombre 16, il faudra prendre pour poids atomique du zinc et du mercure les nombres 66 et $200 = 2 \times 33$ et 2×100. Quant à l'étain, la densité de vapeur de la liqueur fumante de Libavius, et celles du distanméthyle et du distannéthyle prouvent qu'il est tétratomique. En partant de ces données, il faut écrire de la manière suivante les formules de ces composés :

$$\left.\begin{array}{l} \cancel{C}H^3 \\ \cancel{C}H^3 \end{array}\right\} \cancel{Zn}'' \qquad \left.\begin{array}{l} \cancel{C}^2H^5 \\ \cancel{C}^2H^5 \end{array}\right\} \cancel{Zn}'' \qquad \left.\begin{array}{l} \cancel{C}H^3 \\ \cancel{C}H^3 \end{array}\right\} \cancel{Hg}'' \qquad \left.\begin{array}{l} \cancel{C}^2H^5 \\ \cancel{C}^2H^5 \end{array}\right\} \cancel{Hg}'' \ (*).$$

Zinc-méthyle. Zinc-éthyle. Mercuriméthyle. Mercuréthyle.

L'oxyde de zinc et l'oxyde mercurique deviennent $\cancel{Zn}''\,\cancel{O}$ et $\cancel{Hg}''\,\cancel{O}$

(*) $\cancel{C} = 12$, $H = 1$, $\cancel{O} = 16$, $\cancel{Zn} = 66$, $\cancel{Hg} = 200$.

Et cette particularité n'est pas limitée aux composés organiques. MM. Deville et Troost ayant déterminé récemment les densités de vapeurs de divers chlorures métalliques ont trouvé que ces composés affectent aussi un état de condensation plus grand que leurs représentants hydrogénés. Tandis que la formule de l'acide chlorhydrique est $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, les formules de volumes égaux de chlorures métalliques sont $\left.\begin{matrix}M^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$, ou $\left.\begin{matrix}M^4\\Cl^6\end{matrix}\right\}$, etc

---

et sont les correspondants de l'oxyde d'éthylène $(\mathrm{C}^2H^4)''\mathrm{O}$. L'hydrate de zinc $\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$ devient l'analogue du glycol $\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$.

Les composés de l'étain tétratomique prendront la forme suivante :

$$\underbrace{\overset{''''}{Sn}Cl^4}_{\text{Liqueur fumante de Libavius.}} \qquad \underbrace{\overset{''''}{Sn}\mathrm{O}^2}_{\text{Acide stannique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\ H^3\\\mathrm{C}\ H^3\\\mathrm{C}\ H^3\\\mathrm{C}\ H^3\end{matrix}\right\}\overset{''''}{Sn}}_{\text{Tétra-stanméthyle.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2H^5\\\mathrm{C}^2H^5\\\mathrm{C}^2H^5\\\mathrm{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\overset{''''}{Sn}}_{\text{Tétra-stannéthyle.}}$$

Il est à remarquer que les poids atomiques employés dans ces formules, ainsi que ceux que l'on pourrait déduire de considérations semblables ou par analogie pour le plomb, le cuivre, le barium, le strontium, le calcium, etc., non-seulement s'accordent avec les densités de vapeur, mais se confondent avec les nombres que l'on déduirait des chaleurs spécifiques, comme l'a fait remarquer M. Cannizzaro, qui a énoncé le premier l'idée que certains métaux devaient être considérés comme diatomiques. Ces poids atomiques ne sont autres que les nombres proportionnels thermiques de M. Regnault. (A. W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les propriétés magnétiques des micas comparées à leurs propriétés optiques; par M. Plücker (1).

Les lecteurs de ces *Annales* connaissent la théorie que M. de Senarmont a donnée des propriétés optiques des micas, et qui consiste à supposer que les divers micas ne sont que des mélanges isomorphes en proportions variables de deux micas fondamentaux, dans lesquels le plan des axes optiques occupe deux positions rectangulaires. En particulier, les prétendus micas à un axe appartiendraient au système rhombique comme les micas à deux axes, et ne différeraient de ceux-ci que par une proportion telle des éléments mélangés, que les axes optiques fussent extrêmement rapprochés l'un de l'autre (2). M. Plücker vient de confirmer cette manière de voir par une étude approfondie des propriétés magnétiques des divers micas. Ses expériences ont porté sur sept échantillons de mica à forme cristalline très-apparente, qui lui avaient été transmis par M. de Senarmont, et sur quelques autres échantillons qu'il a pu se procurer ultérieurement.

Le mica est un cristal magnétique dans lequel l'influence de la structure cristalline est très-évidente. Une plaque de mica, parallèle aux plans de clivage, suspendue horizontalement entre les pôles (suffisamment éloignés) d'un électro-aimant, se dirige toujours, et quelle que soit sa forme, de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 397; juillet 1860.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 170.

manière qu'une ligne déterminée prenne la position dite équatoriale. *Cette ligne coïncide toujours avec la trace du plan des axes optiques*, et par conséquent dans les deux groupes de micas distingués par M. de Senarmont, elle est respectivement parallèle à la grande et à la petite diagonale de la base rhombique. Ce principe peut se démontrer en suivant la marche ordinaire propre à manifester l'influence de la structure cristalline sur les propriétés magnétiques, soit avec des plaques rectangulaires dont la plus grande dimension est parallèle au plan des axes optiques, soit avec des plaques naturelles présentant l'apparence connue d'un hexagone presque régulier. Dans le premier cas, la plus grande dimension de la plaque prend la position équatoriale, contrairement à ce qui s'observerait sur une plaque magnétique comme le mica, mais non cristallisée. Dans le second cas, la diagonale de la base rhombique parallèle aux axes optiques prend la position équatoriale; d'ailleurs on reconnaît aisément si cette droite est la petite ou la grande diagonale, la petite diagonale devant nécessairement coïncider avec une des diagonales du prétendu hexagone régulier, et la grande diagonale devant être perpendiculaire sur deux des côtés de cet hexagone.

L'action dont il s'agit est très-marquée toutes les fois que l'angle des deux axes optiques est considérable. Elle devient moins sensible lorsque cet angle diminue, et elle disparaît entièrement dans les micas qui, au point de vue optique, ne se distinguent pas des cristaux à un axe. La direction d'une plaque de ce genre dans le champ magnétique est absolument indéterminée si sa forme est circulaire, et dans tout autre cas est déterminée par la seule influence de ses dimensions. Mais on peut constater d'une autre manière l'influence de la structure cristalline dans ces micas, et reconnaître qu'indépendamment de l'influence des dimensions, l'axe optique tend à prendre la position équatoriale. M. Plücker, à cet effet, a découpé une grande pla-

que de mica à un axe en petites plaques carrées de 5 millimètres de côté, et a construit avec ces petites plaques, collées ensemble à la térébenthine, un prisme de 9 millimètres de hauteur, suspendu de manière que cette hauteur, c'est-à-dire la direction de l'axe optique, fût horizontale; le prisme a pris la position équatoriale, contrairement à l'influence de ses dimensions.

M. Plücker rapporte dans son Mémoire deux expériences inédites de M. de Nörremberg, qui sont comme la représentation matérielle des idées de M. de Senarmont sur la structure des micas. Dans la première expérience, il a décomposé par clivage une plaque de mica de Sibérie à deux axes en vingt-quatre plaques minces, d'épaisseur telle, que la différence de marche du rayon extraordinaire et du rayon ordinaire fût d'un huitième de longueur d'ondulation, et en superposant ces plaques les unes aux autres, de façon que le plan des axes optiques des plaques d'ordre pair fût perpendiculaire au plan des axes des plaques d'ordre impair, il a obtenu un système qui reproduisait exactement tous les phénomènes de polarisation chromatique propres aux cristaux à un axe. La seconde expérience consiste à donner aux plaques d'ordre pair une épaisseur différente de celle des plaques d'ordre impair. On obtient ainsi les apparences d'un mica à deux axes dans lequel l'angle des axes est moindre que dans la plaque naturelle d'où l'on a extrait les plaques minces de l'expérience, et on peut avec de la dextérité obtenir tous les intermédiaires entre le mica naturel d'où on est parti, et le mica à un axe.

L'absorption de la lumière par les micas présente quelques particularités qui semblent au premier abord peu compatibles avec les idées précédentes, mais qu'il est cependant assez facile d'y ramener. Le mica à deux axes est en effet généralement dichromatique et transmet en moindre proportion, suivant la direction de la ligne moyenne, la lumière polarisée dans le plan des axes optiques, quelle

que soit d'ailleurs la position de ce plan. Il en est du moins ainsi toutes les fois que l'angle des deux axes est considérable; mais, lorsque cet angle est petit, la plus grande absorption s'exerce tantôt sur la lumière polarisée dans le plan des axes, tantôt sur la lumière polarisée dans le plan perpendiculaire, et c'est en quoi consiste l'anomalie qu'il s'agit d'expliquer. Il y a plus : le mica à un axe lui-même présente quelquefois un dichroïsme sensible suivant la direction de l'axe. Pour rendre compte de ces phénomènes, M. Plücker rappelle que, d'après les recherches de M. de Senarmont, le dichroïsme peut être produit par l'addition d'une petite quantité de matière étrangère à un cristal d'ailleurs parfaitement limpide. Si, comme tout porte à le penser, telle est la cause du dichroïsme des micas, il suffit, pour s'expliquer toutes ces anomalies, que les deux micas fondamentaux dont le mélange isomorphe produit les diverses variétés connues, ne contiennent pas nécessairement des proportions égales de la matière étrangère qui est la cause du dichroïsme. Il résulte de là que la compensation des propriétés optiques peut être telle, qu'elle diminue beaucoup ou même réduise à zéro l'angle des axes optiques, sans diminuer autant ou sans faire disparaître tout à fait le dichroïsme.

Il est probable que le magnétisme des micas est dû, comme le dichroïsme, à la présence d'une petite quantité d'un élément non essentiel à leur constitution. Il est probable que cet élément n'entre pas toujours en même proportion dans les deux micas fondamentaux qui constituent un mica donné, et par conséquent il est possible que la compensation des propriétés magnétiques soit moins parfaite que celle des propriétés optiques. M. Plücker s'explique ainsi la grande influence que la position du plan des axes optiques conserve sur les propriétés magnétiques de certains micas dans lesquels ces axes sont si rapprochés, qu'il est facile, au point de vue optique, de les confondre avec des micas à un axe.

Expériences sur la tension des vapeurs émises par des dissolutions de sels hydratés; par M. Wüllner (1).

Dans un Mémoire dont ces *Annales* ont publié un extrait, M. Wüllner a montré que la diminution de la tension de la vapeur émise par une dissolution saline est proportionnelle à la quantité de sel dissoute, lorsque la dissolution est une dissolution de sel marin, de sulfate ou de nitrate de soude, de chlorure de potassium, de sulfate ou de nitrate de potasse (2). Il est digne de remarque que pour le sulfate de soude la diminution de tension soit, comme pour les autres sels, proportionnelle à la quantité de sel anhydre dissous, et cette circonstance conduit à penser que le sulfate de soude dissous n'est pas combiné avec la quantité d'eau qui s'unit à lui pour la cristallisation. M. Wüllner s'est proposé de rechercher s'il en était de même pour un certain nombre de sels hydratés à l'état cristallin, et pour les hydrates de potasse et de soude. Les procédés expérimentaux n'ont différé en rien d'essentiel de ceux qu'il avait employés dans ses premières recherches. Il est arrivé aux conclusions suivantes.

Potasse. — L'hydrate de potasse fondu produit, en se dissolvant dans l'eau, une diminution très-sensible des tensions de la vapeur, et cette diminution n'est pas du tout proportionnelle à la quantité d'hydrate ajoutée à l'eau. Si à 100 parties d'eau on ajoute successivement 10, 20, 30, 40 et 49 parties d'hydrate, les diminutions de tension observées ne sont point proportionnelles à ces nombres, mais aux nombres 10, 22, 34, 56, 60. Mais on peut représenter ces diminutions par une proportionnalité exacte aux quantités de matière dissoute, en supposant que l'hydrate de potasse se combine avec 4 équivalents d'eau en même temps qu'il se

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 564; août 1860.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 497.

dissout, et qu'en conséquence le corps dissous est un pentahydrate de potasse. Il est facile de voir en effet que les dissolutions préparées par l'addition de 10, 20, 30, 40 et 49 parties d'hydrate de potasse fondu à 100 parties d'eau contiennent respectivement pour 1000 parties d'eau 175, 376, 609, 881 et 1175 parties de pentahydrate, et on trouve que ces nombres sont sensiblement proportionnels à ceux de la série 10, 22, 34, 56 et 60 qui représente les rapports des diminutions de tension des vapeurs émises par les cinq dissolutions. Si l'on emploie l'ensemble des observations à calculer la diminution de tension produite par la présence d'une partie de pentahydrate dans 100 parties d'eau, on obtient des résultats qui peuvent entre les températures 0 et 53° centigrades être représentés par la formule empirique

$$\delta = 0,003320f - 0,00000432f^2,$$

et de 53° à 100° par

$$\delta = 0,002863f,$$

δ représentant dans chacune de ces deux formules la diminution de tension et f la tension maxima de la vapeur d'eau à la température qu'on considère.

Soude. — Trois dissolutions d'hydrate de soude contenant 10, 20 et 30 parties d'hydrate fondu pour 100 parties d'eau ont donné des résultats qui ont fait admettre par M. Wüllner la formation d'un tétrahydrate de soude. L'ensemble des expériences conduit à représenter la diminution de tension due à l'addition de 1 partie de tétrahydrate à 100 parties d'eau par la formule empirique

$$\delta = 0,004089f.$$

Chlorure de calcium. — Trois dissolutions ont été étudiées, qui contenaient respectivement 75, 150 et 300 parties de chlorure anhydre pour 1000 parties d'eau. Les dimi-

nutions de tension produites par la présence de ces quantités de sel ont été proportionnelles aux nombres 158, 344 et 835, et ces nombres eux-mêmes sont sensiblement proportionnels aux quantités d'hydrate cristallisé $CaCl,6HO$ que dans chaque dissolution on peut concevoir ajoutés à 100 parties d'eau. M. Wüllner fait remarquer lui-même que la présence de cet hydrate dans la dissolution paraît difficilement compatible avec sa propriété connue de s'effleurir à la température de 20° à 30° dans le vide sec et de se transformer en un hydrate moins riche en eau $CaCl,2HO$; il avoue d'ailleurs qu'il n'a pu trouver aucun moyen de lever cette contradiction. Quoi qu'il en soit, la diminution de tension produite par l'addition de 1 partie d'hydrate $CaCl,6HO$ à 100 parties d'eau peut se représenter par la formule empirique

$$\delta = 0,002474f - 0,00000522f^2.$$

Phosphate neutre de soude $\left.\begin{matrix} PhO^5, 2NaO \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Sulfate de nickel,
Nitrate de chaux,
Chlorate de soude.

Les diminutions de tension sont proportionnelles aux quantités de chacun de ces sels *anhydres* ajoutées dans les dissolutions à 100 parties d'eau.

Note sur quelques théories et expériences nouvelles relatives à la glace considérée au voisinage de son point de fusion; par M. James Thomson (1).

(Lue à la Société Royale de Londres, le 24 novembre 1859.)

Nous avons fait connaître dans ces *Annales* les remarquables expériences de M. Tyndall sur les changements de forme que la glace peut subir sous l'influence de la pres-

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIX, p. 391.

sion (1) et l'explication que M. James Thomson en a donnée (2). On peut résumer cette explication de la manière suivante : Si l'on applique à une masse de glace à la température de fusion des pressions qui tendent à en altérer la forme, il y aura, dans les points où la pression se trouvera augmentée, fusion de la glace par suite de la relation connue entre la pression et la température de fusion ; de cette fusion et de la dispersion de l'eau qu'elle a produite résultera une répartition plus égale des pressions, qui sera immédiatement suivie d'une congélation nouvelle de l'eau due à l'abaissement de température que la liquéfaction elle-même a déterminée ; cette série de phénomènes se reproduisant sans cesse aussi longtemps que les pressions extérieures continuent d'agir, on conçoit que la glace change de forme sous l'influence de ces pressions comme une matière plastique.

Cette théorie a rencontré dans M. Tyndall et M. Forbes deux adversaires, dont le premier l'a écartée comme inutile, tandis que le second a prétendu démontrer qu'elle était contraire à l'observation. M. Tyndall pense que tout s'explique suffisamment si l'on a égard à la propriété qu'ont deux fragments de glace mis en contact de se réunir en un seul (on sait que cette propriété, découverte en 1850 par M. Faraday, a reçu le nom de *regel*). Dans la Note que nous analysons, M. James Thomson objecte à cette manière de voir qu'elle ne permet en aucune façon de comprendre le changement de forme de la glace. En effet, la glace réduite en menus fragments par le premier effort d'une pression extérieure ne se comportera pas autrement qu'une masse de sable ou de verre pilé sous l'action de la pression continuée, si elle ne possède pas quelque propriété spéciale qui permette à ses fragments de glisser les uns sur les autres. Or cette pro-

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 340.
(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 344.

priété résulte précisément de la fusion qui s'opère partout où les surfaces de contact de ces fragments sont pressées les unes contre les autres. Les fragments séparés par une mince couche liquide se déplacent sans difficulté jusqu'à ce que la solidification de cette couche ayant eu lieu, les mêmes alternatives de fracture, fusion et déplacement viennent de nouveau à se produire.

M. Forbes croit avoir trouvé une démonstration décisive de l'inexactitude des vues de M. James Thomson dans l'expérience suivante. Deux plaques de glace passablement planes ont été suspendues verticalement dans une chambre habitée (où la température était par conséquent supérieure à zéro), de manière que leurs surfaces fussent en contact. On a assuré le contact par la pression très-faible de deux fragments de ressort de montre agissant respectivement sur les deux plaques, et au bout d'une heure et demie on a trouvé la soudure des deux plaques complète sur toute la surface de contact, qui n'avait pas moins de 1 décimètre carré d'étendue. Il semble donc que le *regel* soit un phénomène tout à fait primitif et indépendant de l'influence de la pression. Cependant si l'on examine avec attention cette expérience, on reconnaît qu'elle doit s'expliquer d'une tout autre manière. La mince couche d'eau qui sépare les deux fragments en contact se trouvant contenue dans un espace capillaire doit être limitée sur son contour par une surface fortement concave vers l'extérieur. De là résulte dans l'intérieur de la couche une pression notablement inférieure à la pression atmosphérique, et cette diminution de pression a pour conséquence la congélation de la couche d'eau elle-même. Si les surfaces des deux fragments ne sont pas bien planes, l'excès de la pression atmosphérique sur la pression qui existe à l'intérieur de la couche d'eau applique les unes contre les autres les parties saillantes des deux fragments avec une force qui est loin d'être négligeable et détermine la fusion de ces parties saillantes jusqu'à ce que

les deux surfaces s'appliquent l'une à l'autre exactement. Le regel n'est donc pas un phénomène primitif, c'est simplement une conséquence de l'influence que la pression exerce sur la température de congélation de l'eau.

L'adhérence que la glace contracte pour des corps solides quelconques s'explique de la même manière par le jeu des forces capillaires et l'influence de la pression sur la température congélatrice. D'ailleurs dans bien des cas il existe des pressions extérieures (ne serait-ce que la pression due au poids de la glace) qui facilitent les phénomènes.

Sur le choix d'une unité de résistance électrique facile à reproduire; par M. Werner Siemens (1).

Deux physiciens, M. Wilhelm Weber et M. Jacobi se sont particulièrement occupés d'introduire l'usage d'une unité rigoureusement définie dans les mesures de résistance électrique. M. Weber a proposé une unité dont la définition théorique ne laisse rien à désirer, mais à laquelle on ne peut rapporter les résistances observées que par des expériences longues et délicates (2). M. Jacobi, au contraire, a invité tous les observateurs à comparer les unités arbitraires dont ils font usage dans leurs recherches habituelles avec un étalon également arbitraire qui était en sa possession et dont il proposait de faire l'unité commune. Il a d'ailleurs, pour faciliter cette comparaison, transporté lui-même son étalon de résistance dans un certain nombre de laboratoires et fait construire par divers artistes des étalons qu'il a cherché à rendre exactement pareils aux siens (3).

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 1; juin 1860.

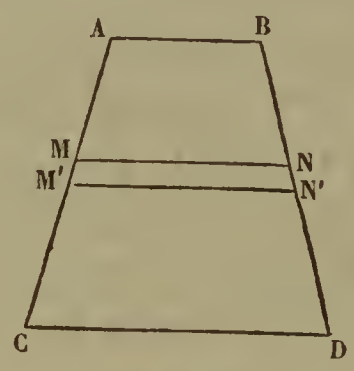
(2) Voyez la définition de cette unité dans ces *Annales*, 3e série, t. LI, p. 496 en note.

(3) Voyez sur l'unité de M. Jacobi les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIII, p. 277.

Malheureusement ce dernier moyen, le seul pratique, n'a pas donné jusqu'ici des résultats bien satisfaisants; du moins les divers échantillons de l'étalon de M. Jacobi que M. Siemens s'est procurés de divers côtés ont présenté les uns par rapport aux autres des différences sensibles, très-concevables d'ailleurs si l'on songe aux causes nombreuses qui peuvent altérer avec le temps la résistance d'un fil métallique. Il semble que tous ces inconvénients seraient évités si l'on choisissait pour unité de résistance la résistance d'un cylindre déterminé de mercure à la température zéro, la préparation du mercure dans un état constant de pureté étant une opération familière aux physiciens comme aux chimistes. Cependant M. Pouillet est jusqu'ici le seul auteur qui ait rapporté les résistances qu'il a observées à la résistance du mercure. Il est probable que si d'autres physiciens ont eu plus tard la même idée, ils ont été arrêtés par des difficultés pratiques. L'objet du travail de M. Siemens est précisément d'étudier et de faire disparaître ces difficultés.

La première est l'impossibilité absolue où l'on se trouve de donner à une masse de mercure une forme cylindrique ou prismatique rigoureuse. On ne peut en effet songer à renfermer ce métal que dans des tubes de verre d'un petit diamètre, si l'on ne veut être obligé de donner aux appareils une longueur énorme pour obtenir une résistance sensible, et l'on sait combien la forme vraie des tubes de petit diamètre diffère de la forme cylindrique. M. Siemens a pensé qu'il suffirait de faire usage de tubes dans lesquels le diamètre variât peu et d'une manière continue, de manière qu'on en pût considérer une longueur assez grande comme faisant partie d'un cône de très-petit angle. Il n'est pas bien difficile de rencontrer des tubes satisfaisant assez exactement à ces conditions sous la longueur de 1 mètre. La forme intérieure d'un de ces tubes pouvant être assimilée à celle d'un tronc de cône, cherchons quelle

est en général l'expression de la résistance d'un tronc de cône de mercure, tel que ABCD, ayant pour hauteur l et pour rayons de ses bases AB et CD, r et R. Une tranche



MN M'N' d'épaisseur infiniment petite dx et de rayon z, située à la distance x de la base AB, a évidemment pour résistance, si l'on prend pour unité la résistance spécifique du mercure,

$$\frac{dx}{\pi z^2}.$$

Mais on a

$$z = r + (R - r)\frac{x}{l},$$

et par suite

$$dx = \frac{l}{R - r}\,dz;$$

d'où résulte pour la résistance totale l'expression

$$\lambda = \int_r^R \frac{l}{R - r} \cdot \frac{dz}{\pi z^2} = \frac{l}{\pi R r}.$$

D'ailleurs, en appelant V le volume du tronc de cône, on a

$$V = \frac{\pi l}{3}(R^2 + r^2 + Rr) = \frac{\pi l}{3}\left(\frac{R}{r} + \frac{r}{R} + 1\right)Rr,$$

ou, en désignant par a le rapport des surfaces des deux bases $\frac{R^2}{r^2}$,

$$V = \frac{\pi l}{3}\left(1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}\right)Rr,$$

et par suite

$$Rr = \frac{3V}{\pi l} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}.$$

Substituant cette valeur dans l'expression de λ et mettant à la place du volume V le quotient du poids P du mercure par sa densité m, on obtient la formule suivante :

$$\lambda = \frac{ml^2}{P} \cdot \frac{1 + \sqrt{a} + \frac{1}{\sqrt{a}}}{3},$$

où il n'entre que des quantités connues et faciles à déterminer; il suffit, en effet, pour obtenir a dans le cas d'un tube légèrement conique, de prendre l'inverse du rapport des longueurs qu'occupe vers les deux extrémités du tube une même masse peu considérable de mercure.

Il est d'ailleurs évident que les raisonnements qui précèdent et par suite la formule qui donne λ conviennent à un tronc de pyramide ou à un tronc de cône quelconque aussi bien qu'à un tronc de cône circulaire droit, et il est facile d'en conclure que la formule convient encore à une suite quelconque de troncs de cône dans lesquels la valeur du rapport a est constante. Il en résulte qu'on peut l'appliquer à un tube étroit quelconque à section lentement et continûment variable, pourvu qu'on y mette pour a le rapport de la plus grande à la plus petite section, quand bien même cette plus grande et cette plus petite section ne se trouveraient pas aux extrémités.

Des expériences directes ont vérifié l'exactitude de la formule précédente. Cinq tubes, dont les diamètres étaient compris entre $\frac{3}{4}$ de millimètre et 2 millimètres, présentant toute la régularité nécessaire, réduits à une longueur commune exactement égale à 1 mètre, ont été net-

toyés par le passage d'un morceau de coton bien propre (1), et remplis de mercure pur à l'aide d'une disposition assez simple. Les deux extrémités de chaque tube ayant été rendues exactement planes dans l'opération qui l'avait amené à une longueur déterminée, l'une d'elles a été engagée, à l'aide d'un tube de caoutchouc vulcanisé, dans l'orifice d'une cornue de verre remplie de mercure ; l'autre a été fixée dans une monture en fer qui permettait d'appliquer contre sa base une plaque de fer parfaitement plane. On a fait couler une certaine quantité de mercure à travers le tube très-légèrement incliné, et lorsque cette opération a eu duré assez longtemps pour expulser toutes les bulles d'air, on a fermé l'extrémité inférieure par la plaque de fer dont il vient d'être question. Tenant ensuite le tube dans une position verticale, on l'a dégagé avec précaution du caoutchouc et on a fermé l'extrémité supérieure avec un obturateur de verre. Il a suffi ensuite de faire écouler le mercure et de le peser pour obtenir la capacité intérieure du tube. Le rapport a a été déterminé comme il a été indiqué plus haut. Quant à la résistance, elle a été comparée à celle d'un fil de cuivre constant par le procédé dû à M. Wheatstone que quelques auteurs désignent sous le nom de procédé du *pont électrique*. Le tube plein de mercure avait, pour cette détermination, ses extrémités engagées dans deux allonges de verre pleines de mercure également, où plongeaient de gros fils de cuivre amalgamés (2). Les dimensions de ces fils étaient telles, que leur résistance fût négligeable. Quant à la résistance des allonges, elle différait peu, en rai-

---

(1) Le morceau de coton était guidé dans le tube par l'intermédiaire d'un fil de cuivre recouvert de soie roulé en spirale. L'opération est délicate et expose à briser le tube.

(2) Lorsqu'on a remplacé ces fils par des fils de cuivre non amalgamés ou par des fils de fer, on a constaté l'existence d'une résistance au passage très-sensible, qui est probablement due à la couche d'air condensée sur la surface des fils.

son de leurs grandes dimensions, de celle d'une masse de mercure comprise entre une demi-sphère d'un très-grand rayon et une demi-sphère d'un rayon égal au rayon intérieur du tube, et on prouve aisément que cette résistance est celle d'un cylindre ayant même base que le tube et pour hauteur le rayon même du tube. En retranchant de la résistance observée le double de cette très-petite résistance, on obtenait la résistance propre aux tubes. Dans toutes les opérations les tubes étaient environnés de glace fondante.

Les mesures ont montré que les résistances des six tubes étaient proportionnelles aux nombres :

1016,52 497,28 555,38 217,73 194,7 1142,3

tandis que la formule théorique aurait donné

1025,54 497,28 555,87 216,01 193,56 1148,9.

On peut regarder l'accord des deux séries de nombres comme très-satisfaisant.

L'usage des tubes droits remplis de mercure comme étalons de résistance se trouve ainsi pleinement justifié. Mais on voit en même temps qu'il exige des manipulations assez longues et délicates. Aussi M. Siemens a-t-il pensé qu'il serait avantageux de les remplacer par des tubes recourbés en hélice, terminés par des réservoirs hémisphériques assez larges, qu'on comparerait une fois pour toutes avec un tube rectiligne. M. Geissler a construit de semblables tubes qui se sont montrés d'un usage très-commode. On plonge directement les fils de cuivre amalgamés dans les réservoirs hémisphériques, et il est très-facile de maintenir toute la masse à une température connue, la forme du tube se prêtant sans difficulté à son introduction dans un vase plein d'eau et de glace fondante.

M. Esselbach s'est servi d'un de ces tubes pour étudier les variations de la résistance spécifique du mercure dues aux variations de température. Il a trouvé qu'entre les

températures 0° et 50° de l'échelle centigrade, la résistance du mercure augmentait pour chaque degré d'élévation des $\frac{95}{100000}$ de sa valeur à zéro. Si l'on compare ce nombre à ceux qui expriment d'après M. Arndtsen les accroissements de résistance des autres métaux, on voit que le mercure est le métal dont la conductibilité varie le moins avec la température. Cet avantage n'est pas à dédaigner dans le corps que l'on choisit pour unité de résistance.

Les métaux dissous dans le mercure et l'oxygène qu'il absorbe au contact de l'air *augmentent* très-sensiblement la conductibilité du mercure. Mais il est facile d'éloigner ces impuretés en chauffant le mercure pendant plusieurs heures avec quelques gouttes d'acide nitrique sous une couche d'acide sulfurique.

Il paraît probable, d'après les expériences et les considérations qui viennent d'être résumées, que les physiciens trouveraient de l'avantage à adopter pour unité de résistance l'unité préparée par M. Siemens, savoir :

La résistance d'une colonne prismatique de mercure de 1 *mètre de longueur et de* 1 *millimètre carré de section.*

RECHERCHES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES FLUOZIRCONATES.

Formule de la zircone;

PAR M. C. MARIGNAC,
Professeur à l'Académie de Genève.

La formule atomique de la zircone n'a jamais été considérée comme établie d'une manière bien certaine, ce que l'on doit attribuer en partie au petit nombre de recherches qui ont été faites sur ses combinaisons, en partie aussi à ce que cet oxyde ne présente les propriétés basiques qu'à un très-faible degré, en sorte que ses combinaisons avec les acides sont peu définies, peu stables, et peuvent en général s'effectuer dans des proportions assez variées.

Berzelius, qui a le premier fait une étude un peu complète de cet oxyde, a choisi, avec quelques doutes cependant, la formule Zr^2O^3. Il a été dirigé par l'examen des deux composés que forme le fluorure de potassium avec le fluorure de zirconium; les analyses de ces deux sels doubles lui ayant fait croire que les rapports entre les quantités de fluor du fluorure basique et du fluorure acide étaient ceux de 1:2 et de 2:3 (1), rapports qui s'accordent plus naturellement avec la formule Zr^2Fl^3 qu'avec toute autre.

M. Hermann, qui a publié plus tard (2) des recherches intéressantes sur les composés du zirconium, s'est rangé à l'avis de Berzelius, en l'appuyant par un argument tiré de

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. IV, p. 126. — En réalité l'analyse même de Berzelius donne pour le second composé un rapport intermédiaire entre 2:3 et 3:4, et mes analyses, que l'on trouvera plus loin, démontrent que le dernier est seul admissible.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 77.

la volatilité du chlorure de zirconium et de la solubilité du fluorure, circonstances qui seraient contraires aux analogies si l'on supposait un seul équivalent de chlore ou de fluor dans ces composés. Mais on voit que cet argument ne peut être invoqué que contre la formule Zr O, admise par quelques chimistes.

L'opinion de Berzelius avait entraîné celle de la plupart des chimistes; quelques-uns cependant, comme L. Gmelin, ont continué à ranger la zircone parmi les oxydes monatomiques, bien que cette hypothèse paraisse bien peu justifiée par l'étude de ses propriétés.

Dès ses premiers travaux sur le zirconium, Berzelius, avec cette sagacité qui caractérise ses recherches, avait remarqué que ses propriétés devraient le faire placer à côté du silicium et du bore. Cependant les propriétés de la zircone s'éloignent notablement de celles de l'acide silicique; en revanche elles présentent l'analogie la plus frappante avec celles de l'acide titanique, tellement qu'on ne connaît aucune réaction chimique qui permette de séparer ces deux substances, fréquemment associées dans les minéraux. Il est probable d'après cela que si les chimistes n'avaient pas pris l'habitude de représenter par des formules différentes la composition de l'acide titanique et celle de l'acide silicique, ils auraient été frappés de la nécessité de réunir dans un même groupe le silicium, le zirconium et le titane, et de donner des formules analogues à leurs composés oxygénés.

Cependant je crois que MM. H. Deville et L. Troost sont les premiers (1) qui aient proposé de donner à la zircone la formule ZrO^2, analogue à celle de l'acide titanique. Ils y ont été conduits par la détermination de la densité de vapeur du chlorure de zirconium. En effet, cette densité (8,1) est telle, que, si l'on conservait la formule Zr^2Cl^3, celle-ci correspondrait à 3 volumes de vapeur, relation

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 821.

dont on ne trouve d'exemple dans aucun autre composé dont la formule soit incontestée. Au contraire, la formule $ZrCl^2$ correspondrait à 2 volumes, ce qui est la relation la plus ordinaire. Cette détermination établit d'ailleurs une parfaite analogie entre les chlorures de zirconium, de silicium, de titane et d'étain.

M. G. Rose, dans un Mémoire récent (1), s'est rangé à cette opinion, en l'appuyant par une observation importante. C'est que la formule ZrO^2, admise pour la zircone, explique l'isomorphisme souvent signalé de l'acide titanique (ruthile) et du zircon. En effet, l'isomorphisme, que j'ai fait connaître, des fluosilicates et des fluotitanates, fait supposer que, dans certaines conditions, l'acide silicique pourrait être isomorphe avec l'acide titanique, et que, par conséquent, le zircon (ZrO^2, SiO^2), composé de deux éléments isomorphes avec cet acide, doit l'être également, comme l'observation le prouve. Il rappelle d'ailleurs que si dans le zircon ordinaire les proportions relatives de zircone et de silice présentent une constance qui ne s'observe pas habituellement dans les composés renfermant des substances isomorphes, on connaît d'autres combinaisons de ces deux oxydes dans des rapports différents de ceux que présente le zircon, et qui n'en diffèrent point cependant par leur forme cristalline (auerbachite, peut-être aussi oerstedtite).

Après avoir fait une étude aussi complète que possible des formes cristallines des fluosilicates, des fluotitanates et des fluostannates (2), j'ai pensé qu'une étude semblable des fluozirconates pourrait apporter de nouveaux et importants arguments pour la fixation de la formule du fluorure de zirconium, et par conséquent de la zircone, et je crois, en effet, après l'avoir terminée, qu'elle prouve incontestable-

(1) *Poggendorff's Annalen;* août 1859.
(2) *Annales des Mines,* 5e série. t. XV, p. 221.

ment que la formule proposée par MM. Deville et Troost est la seule admissible.

Mais, avant de passer à la description de ces sels, je dois donner quelques détails sur leur préparation et sur celle de la zircone.

Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour attaquer le zircon dont on veut extraire la zircone. J'ai essayé la plupart d'entre elles, mais elles m'ont paru présenter toutes le même inconvénient, celui de ne réussir qu'à la condition d'opérer sur une matière amenée par la porphyrisation à un état extrême de ténuité. J'ai donc cherché un autre procédé qui ne rendît pas nécessaire cette préparation, si longue et si fastidieuse lorsqu'il s'agit d'une pierre aussi dure que le zircon, et que l'on doit en traiter une quantité un peu considérable.

J'ai parfaitement réussi en fondant le zircon dans un creuset de platine avec le fluorure de potassium, ou mieux le fluorhydrate de fluorure. Non-seulement l'attaque est complète en quelques minutes lorsqu'on agit sur le zircon pilé dans un mortier de fonte et passé au tamis de soie, mais je me suis assuré que l'opération réussit également sur le minéral sablonneux qui était resté sur le tamis ; seulement alors il faut maintenir la matière en fusion pendant assez longtemps et la remuer fréquemment pour éviter que les grains attaqués superficiellement ne s'agglomèrent et ne forment une masse dure et infusible au fond du creuset.

Depuis que j'ai employé cette méthode, j'ai vu que M. H. Rose avait recommandé l'emploi du fluorhydrate de fluorure ammonique pour l'attaque des minéraux qui résistent à l'acide fluorhydrique, et qu'il mentionne en particulier son emploi pour l'analyse du zircon. J'ai fait l'essai de ce procédé qui aurait eu l'avantage de me fournir immédiatement le fluorure de zirconium, mais j'ai dû y renoncer, l'action étant fort incomplète sur le zircon non porphyrisé.

Voici en conséquence la marche que j'ai suivie :

Le zircon pulvérisé, tamisé et traité par l'acide chlorhydrique pour le débarrasser du fer provenant du mortier, est mêlé avec deux ou trois fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium. Le mélange est chauffé d'abord dans une grande capsule de platine, parce qu'il subit d'abord une fusion aqueuse accompagnée d'un boursouflement, mais bientôt il se prend en une masse sèche et dure. On peut alors le concasser et en remplir entièrement un grand creuset de platine que l'on chauffe au rouge dans un feu de charbon. Une lampe à alcool suffirait très-bien si l'on n'opérait que sur 20 à 30 grammes de zircon à la fois, car il n'y a pas besoin d'une température très-élevée pour obtenir la fusion. La matière devient parfaitement liquide, et au bout de dix à quinze minutes le zircon est complétement attaqué. Le produit est coulé, grossièrement pulvérisé, puis on le fait bouillir avec de l'eau à laquelle on ajoute de l'acide fluorhydrique. Il faudrait une très-grande masse d'eau pour le dissoudre complétement, à cause de la faible solubilité du fluosilicate de potasse; mais il n'est pas nécessaire de dissoudre ce sel, sa présence n'empêche pas la dissolution du fluozirconate de potasse très-soluble dans l'eau bouillante. On doit verser la liqueur bouillante sur un filtre; la texture cristalline du fluosilicate de potasse permet une filtration très-rapide et un lavage à l'eau bouillante qui est très-promptement terminé.

Le fluozirconate de potasse se dépose presque en entier en cristaux, par le refroidissement de la liqueur filtrée; on en retire encore un peu en concentrant l'eau mère par l'ébullition et faisant cristalliser par le refroidissement, jusqu'à ce qu'on voie se former des cristaux lamellaires de fluorhydrate de fluorure de potassium.

Je me suis assuré qu'on obtient ainsi, très-facilement, la presque totalité de la zircone à l'état de fluozirconate de potasse. En effet, si l'on réunit la dernière eau mère avec le résidu de fluosilicate resté sur le filtre, et si l'on décompose

le tout par l'acide sulfurique pour chasser le fluorure de silicium, on obtient du sulfate de potasse qui, dissous dans l'eau et traité par l'ammoniaque, ne donne qu'un précipité insignifiant de zircone très-ferrugineuse.

Le fluozirconate de potasse ainsi obtenu est presque pur. On parvient du reste aisément à le purifier complétement en le faisant redissoudre dans l'eau chaude, filtrer et cristalliser de nouveau par le refroidissement. La très-grande différence de solubilité de ce sel à chaud et à froid rend cette opération très-facile.

Pour extraire de ce sel la zircone, le procédé le plus convenable consiste à le décomposer par l'acide sulfurique, à calciner fortement le produit et à le laver à l'eau bouillante. La zircone ainsi obtenue se lave très-facilement et ne retient pas de potasse.

Il est vrai qu'on l'obtient ainsi dans un état où elle est presque inattaquable par les acides, même par l'acide fluorhydrique. Mais elle se transforme très-aisément en fluorure de zirconium, si on la mêle avec deux fois son poids de fluorhydrate de fluorure ammonique, et si l'on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de ce dernier sel. Le résidu se dissout très-facilement dans l'eau contenant un peu d'acide fluorhydrique, et la dissolution ainsi obtenue est parfaitement propre à la préparation de tous les fluozirconates, puisqu'il suffit d'y ajouter les carbonates ou les oxydes des métaux dont on veut préparer les fluorures doubles.

On sait que M. Svanberg (1) a annoncé que la zircone était un mélange de trois oxydes métalliques distincts, mais ce résultat n'a été confirmé par aucun autre chimiste. Ceux mêmes qui ont essayé de suivre les méthodes de séparation indiquées par ce savant, comme M. Berlin (2), n'ont

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXV, p. 317.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LVIII, p. 145.

point réussi et ont signalé la cause probable de l'erreur qu'aurait commise M. Svanberg. Mon attention a dû néanmoins se porter sur une question aussi importante. Mais rien dans mes expériences ne m'a paru justifier l'idée que la zircone ne fût pas un principe unique et parfaitement homogène. J'ai eu le soin, en opérant sur une portion assez considérable de zircon, de faire passer la totalité de la zircone à l'état de fluozirconate de potasse, et j'ai constaté que sa solubilité et sa cristallisation demeuraient les mêmes du commencement à la fin.

Les zircons que j'ai employés pour ce travail étaient extrêmement purs, à peine colorés; c'étaient des pierres qui avaient jadis un certain emploi dans la bijouterie et dans l'horlogerie, mais qui sont presque hors d'usage maintenant. J'ignore de quelle localité ils provenaient, mais il me paraît probable que c'est de Ceylan. Ils ne renfermaient qu'une trace de fer.

L'équivalent du zirconium a été déterminé par Berzelius par l'analyse du sulfate de zircone. Ses expériences, calculées pour la formule ZrO^2, donnent pour l'équivalent du zirconium le nombre 44,68. Des analyses, faites avec le plus grand soin, du fluozirconate de potasse, m'ont paru indiquer que ce nombre était un peu faible. Je tiens de M. H. Deville que ses propres analyses, faites, je crois, sur le chlorure de zirconium, le conduisaient au même résultat; mais dans tous les cas la différence serait très-faible. J'ai adopté le nombre 45 sans prétendre qu'on doive le considérer comme rigoureusement exact.

Le fluorure de zirconium forme, avec la plupart des fluorures métalliques basiques, des sels solubles et cristallisables. Cependant le rôle acide de ce fluorure paraît moins marqué que celui des fluorures de silicium, de titane et d'étain. C'est ce qui paraît résulter d'une part de ce que ces composés appartiennent moins constamment à un même type, et d'autre part de ce qu'on ne réussit pas à obtenir

des composés définis avec les fluorures insolubles, tels que ceux de calcium, de strontium et de baryum, tandis qu'on parvient, avec difficulté, il est vrai, à préparer les fluotitanates et les fluostannates correspondants.

Tous les fluozirconates, sauf ceux de potasse et de soude, se décomposent assez facilement par une calcination prolongée au contact de l'air, le fluor étant chassé à l'état d'acide fluorhydrique par l'intervention de l'humidité atmosphérique. Cette décomposition peut souvent être utilisée pour l'analyse de ces sels. En effet, en traitant le produit par l'acide chlorhydrique, la zircone reste tout entière sans se dissoudre, tandis que l'autre oxyde est en général dissous; cependant il en reste souvent une très-petite quantité dans la zircone. Il faut seulement avoir le soin d'opérer la décomposition du fluozirconate par le grillage à une basse température, sans le faire rougir tant qu'il se dégage de l'acide fluorhydrique; car si on le calcine trop promptement, on voit se former des vapeurs pesantes de fluorure de zirconium et le couvercle du creuset se recouvre d'un dépôt de zircone.

Lorsque ces sels renferment de l'eau de cristallisation, il est rare que l'on puisse les dessécher complétement sans leur faire subir d'altération; presque toujours un dégagement d'acide fluorhydrique accompagne celui de l'eau.

La constitution des fluozirconates ne me paraît laisser aucun doute sur la nécessité d'admettre 2 équivalents de fluor dans le fluorure de zirconium, ou tout au moins sur l'impossibilité d'y supposer encore 3 équivalents de cet élément. En effet, on trouve entre le fluor du fluorure basique et celui du fluorure de zirconium les rapports suivants :

I.	1 : 4	ou	1 : 4
II.	1 : 2		2 : 4
III.	3 : 4		3 : 4
IV.	1 : 1		4 : 4

formant une série très-régulière qui ne permet nullement de supposer 3 atomes de fluor dans le fluorure de zirconium.

De ces quatre types, le second est le plus habituel. C'est d'ailleurs le plus stable et presque le seul qui puisse se redissoudre dans l'eau et cristalliser de nouveau sans altération. C'est donc lui qu'il convient de choisir comme type du fluozirconate normal MF, ZrF^2.

Un seul fluozirconate, parfaitement cristallisé d'ailleurs, ne rentre dans aucun des types simples indiqués ci-dessus. C'est le fluozirconate de soude, dans lequel on trouve le rapport anormal de 5 : 8 conduisant à la formule $5NaF, 4ZrF^2$. Quelque étrange que soit cette composition, elle exclut encore l'ancienne formule de la zircone avec laquelle il faudrait admettre la formule, bien plus compliquée encore, $15NaF, 8Zr^2F^3$, sans qu'il fût possible de la simplifier sans s'écarter considérablement des résultats parfaitement concordants de nombreuses analyses.

D'après la constitution de ces sels, on pourrait s'attendre à trouver de nombreux exemples d'isomorphisme entre eux et le groupe si bien caractérisé des fluosilicates, des fluotitanates et des fluostannates. Je dois reconnaître cependant que cet isomorphisme n'est point habituel. Je ne l'ai observé que pour les fluozirconates de zinc et de nickel, dont les cristaux ne peuvent être distingués des fluosilicates, fluotitanates et fluostannates des mêmes métaux. Un isomorphisme aussi absolu ne peut être considéré comme accidentel, et cette coïncidence, jointe aux conclusions tirées de la constitution des fluozirconates, ne permet pas de séparer la zircone des acides titanique, stannique et silicique.

Je passe à l'exposition détaillée des formes cristallines, des caractères et des analyses des composés définis que j'ai pu obtenir.

Fluorure de zirconium, $ZrF^2 + 3Aq$.

Prisme oblique non symétrique.

Petits cristaux assez éclatants, mais dont les faces sont un peu courbes, la base surtout, suivant laquelle ils sont en général aplatis et élargis. On y trouve le prisme MN, tronqué sur ses arêtes verticales par les faces A et E, et les facettes n, ν, μ, α^2, et ε^2 sur les arêtes des bases (*Pl. I, fig.* 1).

	Calculé.		Observé.
A : M.....	151°.38′	*	151°.38′
A : E.....	111.32		111.34
A : N	43.20		43.24
M — N.....	108.18	*	108.18
P : A.....	116.32		116.42
P : α^2.....	80.16		80.52
P : M.....	120. 6	*	120. 6
P : μ.....	69.10	*	69.10
P : n.....	144.11		144.20
P : N.....	99.41	*	99.41
P : ν.....	43.45		42.54
P : E.....	112. 6		112.14
P : ε^2.....	64.48		64.28
A : ε^2.....	89.48		89 38
n : A.....	138.33		138.20
A : μ.....	123.20		123.11
E : μ.....	119.15		119.42
E : ν.....	54.47		54.40
N : α^2.....	133.40		133.10
N : μ.....	100.51		100.16
N : ε^2.....	60.16		60.14
α^2 : μ.....	147.11		147.17
α^2 : ε^2.....	107.35		107.28
M : n.....	122.53		122.34
M : ε^2.....	69.34		68.50
ε^2 : n.....	126.40		126.16

	Calculé.	Observé.
M : α^2	129°.36′	129°. 0′
M : ν	78.24	77.28

Angles plans de la base P :	A : M....	147°.53′.20″
	A : E....	103.51.10
	A : N....	42.16. 0
	M : N....	105.37.20

Angle plan de la face M. ... P : A = 90° 45′
Angle plan de la face N..... P : A = 118° 39′

Ce sel s'obtient aisément par l'évaporation lente d'une dissolution de fluorure de zirconium dans de l'eau acidulée par l'acide fluorhydrique. Lorsqu'on essaye de le redissoudre dans l'eau pure, celle-ci se trouble légèrement.

On ne parvient pas à en chasser l'eau complétement sans qu'il y ait aussi un dégagement d'acide fluorhydrique. En le chauffant longtemps à une température inférieure au rouge, on finit par le convertir entièrement en zircone. Le poids du résidu a été trouvé, dans trois essais, de 55,95, 55,80 et 55,74 pour 100, correspondant à 76,12, 75,92 et 75,84 pour 100 de fluorure de zirconium. Le dosage du fluor, en précipitant la zircone par l'ammoniaque, puis le fluor par le chlorure de calcium, m'a toujours donné des résultats un peu inférieurs au nombre indiqué par la formule, ce qui tient à ce que la zircone précipitée retient un peu de fluorure basique. Aussi, lorsqu'on la calcine, observe-t-on un léger dégagement d'acide fluorhydrique.

		Calculé.	Trouvé.		
ZrF^2..	83	75,45	76,12	75,92	75,84
3Aq ...	27	24,55			
	110	100,00			

Fluozirconate de potasse, KF, ZrF^2.

Prisme rhomboïdal droit.

Cristaux aciculaires; le prisme rhomboïdal M est tronqué sur ses arêtes aiguës par les faces E qui lui donnent l'apparence d'un prisme hexagonal régulier. Il est habituellement terminé par un pointement hexagonal formé par les faces m et e^2, auxquelles s'ajoutent presque toujours les faces e^4, comprises entre E et e^2 (*fig.* 2). On rencontre quelquefois des cristaux plus composés, offrant les faces e et a, la base P et de très-petites facettes appartenant à un octaèdre $n\left(a : \frac{1}{3}b : c\right)$ (*fig.* 3).

Enfin j'ai obtenu une fois de petits cristaux (*fig.* 4) formés du prisme M assez raccourci, et terminés par des faces très-striées, assez indistinctes, qui paraissent devoir porter les signes $e^{\frac{1}{6}}$ et $e^{\frac{4}{5}}$.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M.....	120.30		120.20
M : E.....	119.45		120 env.
m — m.....	134.50	*	134.50
n — n.....	77.25		»
E : n.....	141.17		141.24
E : m.....	112.35		112.37
M : m.....	140.42		140.50
$m \wedge m$.....	78.35		78.30
E : e^4.....	157.35		157.36
E . e^2.....	140.29		140.33
E : e.....	121.14		»
$e^4 \wedge e^4$.....	44.49		44.48
$e^2 \wedge e^2$.....	79. 1	*	79. 1
$e \wedge e$.....	117.32		118. 4
$e^{\frac{1}{6}} \wedge e^{\frac{1}{6}}$.....	168.28		168.26
$e^{\frac{1}{6}} : e^{\frac{4}{5}}$.....	159.53		159.54

	Calculé.	Observé.
P : a	133°.18′	133°.30′
$a \wedge a$	86.37	86.40
P · n	115.24	»
$m \smile m$	95.34	95.24
m : e	137.47	137.38
$n \smile n$	125.51	»
M : n	141.28	141.20
M : e^2	112.31	112.25
M : m'	66.52	66.45
m : e^2	134.22	134.20
M : e^4	117.18	117.20
M : n'	89.33	89.40
m : e^4	126.37	126.42

Ce sel est celui qui se forme presque toujours lorsqu'on mêle des dissolutions de fluorure de zirconium et de fluorure de potassium, à moins que l'un d'eux ne soit en très-grand excès. D'ailleurs, dans ce dernier cas, le sel qui se forme passe à l'état de fluozirconate normal si on le fait redissoudre dans l'eau pure et cristalliser de nouveau.

Il ne renferme pas d'eau et peut être chauffé jusqu'au rouge sombre sans perdre de son poids. A une chaleur rouge, il éprouve une fusion pâteuse, et dégage à la longue de l'acide fluorhydrique, par suite de l'action décomposante de la vapeur d'eau atmosphérique.

Il est remarquable par la rapidité avec laquelle sa solubilité s'accroît avec la température. En effet, une partie de ce sel exige pour se dissoudre

128	parties d'eau à +	2° C.
71	»	15
59	»	19
4	»	100

Aussi sa dissolution saturée bouillante se prend-elle par le refroidissement en une masse de fines aiguilles. On n'ob-

tient des cristaux déterminables que par le refroidissement lent d'une dissolution peu concentrée.

L'analyse de ce sel se fait très-facilement et très-exactement par la méthode employée jadis par Berzelius. Elle consiste à le décomposer par l'acide sulfurique, puis à calciner assez fortement pour décomposer entièrement le sulfate de zircone et ramener celui de potasse à l'état neutre. Le résidu est pesé et traité par l'eau bouillante; la zircone se lave très-rapidement, et ne retient point de potasse; la dissolution filtrée ne renferme pas trace de zircone. Le poids de celle-ci, retranché de celui du résidu de la calcination, fait connaître le poids du sulfate de potasse.

Il faut seulement avoir le soin de mettre un excès d'acide sulfurique, afin que le sel se liquéfie en se décomposant. Autrement il peut en rester une partie non décomposée, sur laquelle n'agit point l'acide sulfurique, qui est plus tard chassé à une chaleur rouge. On est d'ailleurs toujours averti de cette source d'erreur, car alors la dissolution du sulfate de potasse renferme du fluorure de zirconium, et elle se trouble par l'addition d'ammoniaque et par celle du chlorure de calcium.

Quatre analyses, exécutées sur des cristaux purifiés par plusieurs cristallisations, m'ont donné les résultats suivants :

Sel.	Zircone.	Sulfate de potasse.
gr	gr	gr
1,000	0,431	0,613
2,000	0,864	1,232
0,654	0,282	0,399
5,000	2,169	3,078

		Calculé.	Trouvé.			
ZrF^2..	83	58,86	58,64	58,78	58,67	59,02
KF...	58	41,14	40,87	41,07	40,67	41,04
	141	100,00	99,51	99,85	99,34	100,06

Si l'on calcule dans ces quatre analyses l'équivalent de

la zircone, d'après le rapport du poids de cette substance à celui du sulfate de potasse, en adoptant 87 pour l'équivalent de ce dernier sel, on trouve les nombres 61,17, 61,01, 61,48 et 61,30. La cause d'erreur la plus probable serait la présence d'une trace de sulfate de potasse qui serait restée dans la zircone et en aurait augmenté le poids. Il est donc probable que le plus faible de ces nombres est le plus approché de la vérité; c'est ce qui m'a fait adopter 61 pour l'équivalent de la zircone, 45 pour celui du zirconium.

Fluozirconate sesquipotassique, $3KF, 2ZrF^2$.

Octaèdre régulier.

Cristaux très-petits, mais très-nets, présentant le plus souvent la forme octaédrique simple, quelquefois le cubo-octaèdre. Non-seulement les angles s'accordent avec ceux du système régulier, mais on peut constater de plus que ces cristaux ne jouissent pas de la double réfraction.

Ce sel ne se forme qu'en présence d'un grand excès de fluorure de potassium. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, la dissolution chaude laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux aciculaires du sel précédent.

Chauffé au rouge sombre, il décrépite; mais s'il a été préalablement pulvérisé et desséché, il ne perd pas de son poids.

Son analyse a été faite, comme celle du fluozirconate normal, sur deux produits de préparations différentes. Je joins à ces résultats ceux de l'analyse de Berzelius (1) :

	I.	II.	B.
Sel analysé	1,562	1,500	100,0
Zircone.....	0,561	0,536	36,8
Sulfate de potasse...	1,191	1,139	75,4

(1) *Poggendorff's Annalen,* t. IV, p. 128.

		Calculé.	I.	II.	B.
$2ZrF^2$....	166	48,82	48,86	48,62	50,07
3KF.....	174	51,18	50,83	50,62	50,26
	340	100,00	99,69	99,24	100,33

La formule admise par Berzelius exigerait :

$3ZrF^2$.....	249	51,76
4KF.....	232	48,24
	481	100,00

On voit que l'analyse même de ce savant est plutôt favorable à la formule que j'ai adoptée.

Bifluozirconate de potasse, $KF, 2ZrF^2 + 2Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Cristaux assez mal conformés, présentant le prisme rhomboïdal MM tronqué latéralement par les faces E, et terminé par la base oblique P et les facettes μ sur les arêtes postérieures ; leur intersection est quelquefois tronquée par la face α (*fig.* 5).

	Calculé.		Observé.
M — M.....	131°.42′		»
P : M.....	133.40	*	130 à 134°
P : μ.....	64.30	*	62 à 66°
M : μ.....	110.50		110 à 114°
μ — μ.....	119.00	*	118 à 121°
E : μ.....	120.30		119 à 121°
P : (MM)...	138.46		»
P : α.....	60. 1		60 à 61°

Ce sel ne se forme qu'en présence d'un excès de fluorure de zirconium ; il se décompose quand on le redissout dans l'eau. Sa dissolution ne fait pas effervescence avec le carbonate d'ammoniaque ; il ne renferme donc pas d'acide libre.

Il perd son eau à 100°; plus tard il dégage de l'acide fluorhydrique.

$0^{gr},482$ ont perdu à 100° $0^{gr},036$, c'est-à-dire 7,47 pour 100.

Le résidu, décomposé par l'acide sulfurique, calciné et lavé, a produit :

Zircone.....	0,240	= Fluorure de zirconium.	0,3265
Sulfate de potasse.	0,166	= Fluorure de potassium.	0,1106

		Calculé.	Trouvé.
$2\,ZrF^2$..	166	68,59	67,74
KF.....	58	23,97	22,94
2 Aq...	18	7,44	7,47
	242	100,00	98,15

Fluozirconate d'ammoniaque, AzH^4F, ZrF^2.

Prisme rhomboïdal droit.

Cristaux prismatiques allongés et aplatis suivant les faces latérales E. Souvent ils sont simplement terminés par la base P. On y trouve quelquefois aussi les faces *n* d'un octaèdre ($2a:b:c$); mais il est rarement complet et n'est souvent représenté que par une ou deux faces seulement, sans offrir cependant un caractère constant d'hémiédrie. On observe aussi quelquefois les faces A et $a^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 6).

		Calculé.		Observé.
M — M		120°.18′	*	120°.18′
E : M		119.51		119.50
n — *n*		120.30	*	120.30
E : *n*		119.45		119.48
E : $a^{\frac{1}{2}}$		90. 0		90. 0
P : *n*		138.50		139. 0

	Calculé.	Trouvé.
	° ′	° ′
$n \smile n$	128.46	»
A : n	115.37	115.40
P : $a^{\frac{1}{2}}$	150. 8	150. 0
M : $a^{\frac{1}{2}}$	115.35	115.44
M : n	128.28	128.40
E : (nn).....	123.23	»

On pourrait être tenté de rapporter cette forme à un prisme hexagonal régulier dont E serait la base. Mais le mode de développement des cristaux et l'existence constante de la face P, dont les correspondantes manqueraient toujours, s'y oppose. D'ailleurs, il est facile de constater qu'il n'y a pas d'axe optique perpendiculaire à E, comme l'exigerait cette supposition. On ne voit dans cette direction aucun système d'anneaux colorés; l'aplatissement des cristaux parallèlement à ces faces ne permet pas d'étudier les propriétés optiques dans d'autres directions.

D'ailleurs il est visible que ce sel est isomorphe avec le fluozirconate de potasse, bien que le seul octaèdre que l'on y rencontre ne soit pas de ceux qui ont été observés dans le sel de potasse.

Ce sel peut être chauffé à 100° sans rien perdre de son poids. On peut l'analyser, soit en le décomposant par l'acide sulfurique et calcinant fortement le résidu, soit en le soumettant simplement au grillage qui le transforme en zircone. J'ai obtenu par le premier procédé 50,9 pour 100, par le second 50,7 de zircone. Ces nombres correspondent à 69,25 et 68,98 pour 100 de fluorure de zirconium.

		Calculé.	Trouvé.	
ZrF^2.....	83	69,17	69,25	68,98
AzH^4F...	37	30,83		
	120	100,00		

Fluozirconate sesquiammonique, $3\,AzH^4F,\ 2\,ZrF^2$.

Octaèdre régulier.

Ce sel se forme en présence d'un assez grand excès de fluorure ammonique. On l'obtient quelquefois en assez beaux cristaux octaèdres ou cubo-octaèdres, jouissant de la réfraction simple.

Il n'éprouve aucun changement de poids à 100°. Soumis à un grillage prolongé, il laisse 43,84 pour 100 de zircone, correspondant à 59,65 de fluorure de zirconium.

		Calculé.	Trouvé.
$2\,ZrF^2$.....	166	59,93	59,65
$3\,AzH^4F$.....	111	40,07	
	277	100,00	

Les deux fluozirconates d'ammoniaque, ainsi que les sels analogues de potasse, offrent la même composition que les fluotitanates d'ammoniaque. Ils appartiennent cependant à des systèmes de cristallisation différents; ils semblent donc au premier abord contredire l'hypothèse de l'isomorphisme des fluorures de zirconium et de titane. Il y a cependant à faire entre ces sels des rapprochements qu'il me semble impossible de considérer comme purement accidentels.

Les fluozirconates sesquipotassique et sesquiammonique cristallisent dans le système régulier. D'un autre côté, le fluosilicate et le fluotitanate sesquiammonique cristallisent en prismes carrés, et j'ai obtenu en particulier pour le dernier de ces sels (1), de petits cristaux dont les angles se confondaient presque avec ceux d'un cubo-octaèdre régulier. Ces sels présentent donc entre eux les mêmes relations que l'iodate de potasse cubique et l'iodate d'ammoniaque en prisme carré, ou que le chlorate de soude cubique et le

(1) *Annales des Mines,* 5e série, t. XV, p. 229.

chlorate d'argent prismatique, c'est-à-dire des relations qui se retrouvent fréquemment entre des substances qui devraient être isomorphes.

Les fluozirconates normaux de potasse et d'ammoniaque peuvent être considérés comme isomorphes avec le carbonate de chaux (arragonite) et l'azotate de potasse, comme le prouve la comparaison des rapports des axes $a:b:c$ dans ces sels.

Fluozirconate de potasse.....	1:1,7496:1,0612
Fluozirconate d'ammoniaque....	1:1,7426:1,1482
Carbonate de chaux.....	1:1,6090:.,1593
Azotate de potasse.....	1:1,7114:1,2028

Mais nous savons que le carbonate de chaux et l'azotate de potasse sont des corps dimorphes, dont la seconde forme est un rhomboèdre obtus de 105°5′ pour le premier sel, de 106°30′ pour le second. Or le fluostannate et le fluotitanate d'ammoniaque cristallisent en rhomboèdres de 107 à 108°. N'est-on pas jusqu'à un certain point autorisé à conclure de là que les fluozirconates de potasse et d'ammoniaque doivent être aussi dimorphes, et que leur seconde forme, s'il était possible de l'obtenir, serait probablement semblable à celle du fluostannate et du fluotitanate d'ammoniaque. En d'autres termes, il y a entre le fluozirconate et le fluostannate d'ammoniaque la même relation qu'entre les carbonates de plomb, de baryte et de strontiane d'une part, et les carbonates de magnésie, de fer et de manganèse de l'autre, c'est-à-dire encore une relation dont la cause nous est inconnue, mais qui paraît appartenir en général à des composés offrant la même constitution atomique.

Fluozirconate de soude, $5NaF, 4ZrF^2$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Les cristaux de ce sel sont toujours extrêmement petits, mais assez nets pour pouvoir être bien déterminés. Ils offrent

l'apparence de petites lamelles ou tables rhomboïdales aplaties suivant la base P (*fig.* 7) ; on y trouve le prisme primitif M et un second prisme N ($a : 3b : \infty c$). Les arêtes antérieures de la base offrent deux facettes m et $m^{\frac{1}{2}}$; enfin les angles portent les modifications a^2, α^2 et α.

	Calculé.		Observé.
M — M.....	51°. 6′		51°.30′
N — N.....	110.14		109.30
P : $m^{\frac{1}{2}}$.....	141.26		141.10
P : m.....	123.10	*	123.10
P : M.....	93. 2	*	93. 2
P : a^2.	129.30		129.25
P : (MM).....	97. 2		»
P : α^2.....	60. 0		59.42
P : α.....	38.32		38.30
m — m.....	81.44	*	81.44
$m^{\frac{1}{2}}$ — $m^{\frac{1}{2}}$.....	111.27		»
N : a^2.....	134.24		133.58
a^2 : $m^{\frac{1}{2}}$.....	134.43		134.42
M : a^2.....	111.20		111.40
a^2 : m.....	128.40		128.42
α^2 : N.....	130.54		130.20
α^2 : m.....	92. 8		92. 0
α^2 : $m^{\frac{1}{2}}$.	80.49		80.21
P : N.....	95.46		96.10

Angle plan de la base 50°45′30″.

Souvent les cristaux lamellaires sont maclés (*fig.* 8) suivant l'axe commun b. Il en résulte entre les faces P et P′ un angle rentrant d'environ 129°. La jonction paraît se faire suivant une face a^4 pour laquelle on aurait

$$P : a^4 = 115° 21'.$$

Il est très-difficile d'obtenir ce sel en cristaux déterminables. Le procédé qui réussit le mieux consiste à évaporer sa dissolution à une température de 50° à 60°. Mais il n'est jamais possible d'y parvenir qu'en opérant sur un produit purifié par trois ou quatre cristallisations successives. Les premières fois, en effet, on n'obtient qu'un dépôt mamelonné, mais il devient de plus en plus cristallin à mesure qu'on le redissout et le fait cristalliser de nouveau. La différence est si marquée, qu'on serait tenté de croire que le sel mamelonné et le sel cristallisé sont deux composés distincts; cependant l'analyse n'indique entre eux aucune différence appréciable.

Le fluozirconate de soude peut être préparé directement comme les autres fluozirconates. On peut aussi, en raison de sa faible solubilité, le préparer par double décomposition au moyen du chlorure de sodium et d'un fluozirconate soluble, même celui de potasse, en opérant sur des dissolutions chaudes. En effet, ce sel exige pour se dissoudre 258 fois son poids d'eau à 18°, et environ 60 fois son poids d'eau bouillante.

Il peut être chauffé jusqu'au rouge sans changer de poids. Son analyse se fait comme celle des fluozirconates de potasse. Je l'ai répétée très-souvent, je ne rapporterai que les résultats obtenus avec des produits très-purs, parfaitement cristallisés :

Sel analysé.	Zircone.	Sulfate de soude.	Pour 100. Zr^2F.	Na F.	Total.
1	0,442	0,651	60,14	38,51	98,65
1	0,446	0,649	60,68	38,39	99,07
1,215	0,548	0,793	61,37	38,61	99,98
1,500	0,676	0,978	61,32	38,57	99,89
1,500	0,666	0,969	60,41	38,21	98,62
		Moyenne....	60,78	38,46	99,24

Ces résultats ne peuvent s'accorder qu'avec la formule suivante :

$4\,ZrF^2$	332	61,26
$5\,NaF$	210	38,74
	542	100,00

Ce composé est le seul que j'aie vu se former, quelles que soient les proportions dans lesquelles j'ai essayé de mélanger les deux fluorures qui le composent.

Fluozirconates de baryte, de strontiane, de chaux.

Je n'ai pas réussi à préparer ces sels dans un état défini, ce qui paraît devoir être attribué à leur insolubilité. Si l'on essaye d'ajouter à une dissolution acide de fluorure de zirconium le carbonate d'une de ces bases, ce carbonate se décompose bien, mais n'entre point dans la dissolution ; il reste en entier dans le précipité insoluble, en partie à l'état de fluorure libre, en partie à celui de fluozirconate insoluble, car l'analyse y fait trouver des proportions variables de fluorure de zirconium et de fluorure basique.

Si l'on verse du chlorure de barium dans une dissolution de fluozirconate de potasse, il se produit immédiatement un précipité insoluble. Une analyse de ce précipité m'a donné des résultats conduisant à la formule

$$3\,BaF,\quad 2\,ZrF^2 + 2\,Aq.$$

Mais je ne saurais décider s'il ne renfermait point une partie du fluorure de barium à l'état de simple mélange.

Le fluozirconate de plomb n'est pas aussi insoluble. Une dissolution acide de fluorure de zirconium traitée par le carbonate de plomb en dissout une partie et laisse déposer par l'évaporation un précipité grenu et un peu cristallin. Mais ce sel se décompose en partie par l'eau, plus rapide-

ment encore par l'acide fluorhydrique qui en précipite le fluorure de plomb. Je n'ai d'ailleurs pu obtenir aucune cristallisation distincte.

Fluozirconate de magnésie, MgF, $ZrF^2 + 5Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Petits cristaux assez éclatants, mais à faces toujours courbes, en sorte que la mesure des angles est très-incertaine et qu'il resterait beaucoup de doutes sur le système cristallin de ce sel, si l'on n'était guidé par l'étude du sel de manganèse qui lui est isomorphe.

Ces cristaux présentent en général la forme d'octaèdres obliques (*fig.* 9), provenant de la combinaison du prisme M, de la base P et de la face α sur l'angle inférieur.

On trouve souvent aussi des cristaux maclés parallèlement à la base. Ce sont des lames triangulaires ou hexagonales à bords biseautés; trois des bords sont larges et à biseaux saillants, les trois côtés intermédiaires sont très-étroits et à angles rentrants. Leur aspect rappelle les octaèdres transposés du système régulier (spinelle).

	Calculé.	Observé.
M — M.....	59°	55 à 63°
P : M.....	107°30	106 à 110°
P : α	69°	67 à 75°
M : α.....	104°51	104 à 108°

P : (MM) = 127°38′.

Lorsqu'on prépare ce sel par l'action de la magnésie sur une dissolution acide de fluorure de zirconium, on obtient un dépôt abondant qui renferme le fluozirconate de magnésie mêlé avec beaucoup de fluorure de magnésium. Le premier sel se dissout dans l'eau, bien qu'il soit peu soluble, et se dépose en cristaux par une évaporation lente,

Ce sel peut être complétement décomposé par un grillage très-prolongé, il reste un mélange de zircone et de magnésie d'où l'on extrait la magnésie par l'acide chlorhydrique. Cependant cette base est assez fortement retenue par la zircone, il convient de faire digérer longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il se dissout une très-petite quantité de zircone qu'on précipite par l'ammoniaque de la dissolution magnésienne.

On peut aussi le décomposer par l'acide sulfurique et calciner pour obtenir la zircone et le sulfate de magnésie. Cependant cette méthode ne réussit pas aussi bien que pour l'analyse des fluozirconates alcalins. La décomposition du sulfate de zircone exigeant une très-forte chaleur, il paraît que le sulfate de magnésie éprouve aussi une décomposition partielle; il ne suffit donc pas de laver la zircone à l'eau bouillante, il faut aussi la traiter par l'acide chlorhydrique. On est donc forcé de doser directement la magnésie dans la dissolution en la précipitant à l'état de phosphate ammonico-magnésien.

1,661 décomposés par le grillage ont donné :

Zircone..... 0,643 = Zirconium.. 0,4743

ou 28,55 pour 100.

Magnésie..... 0,210 = Magnésium. 0,1271

ou 7,65 pour 100.

1,2137 décomposés par l'acide sulfurique ont produit :

Zircone..... 0,470 = Zirconium.. 0,3467

ou 28,56 pour 100.

Phosphate de magnésie. 0,426 = Magnésie... 0,0936

ou 7,71 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.	
Zr....	45	28,26	28,55	28,56
Mg....	12,25	7,69	7,65	7,71
3 Fl...	57	35,79		
5 Aq...	45	28,26		
	159,25	100,00		

Fluozirconate de manganèse, $MnF, ZrF^2 + 5Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Ce sel est isomorphe avec le précédent et se présente quelquefois sous une forme identique (*fig.* 9). Mais on obtient parfois des cristaux beaucoup plus nets et plus complets (*fig.* 10) offrant, outre les faces P, M et α^2, les facettes m sur les arêtes antérieures de la base, et $\nu \cdot \left(\frac{1}{3}a : b : -c\right)$ entre α^2 et M.

On trouve aussi des cristaux maclés parallèlement à la base (*fig.* 11); ils offrent par derrière une série de faces comprises entre α^2 et M, savoir :

$$\sigma\left(a : 11b : -\frac{11}{5}c\right), \quad \rho\left(a : \frac{11}{3}b : -\frac{11}{4}c\right) \quad \text{et} \quad \nu\left(\frac{1}{3}a : b : -c\right).$$

	Calculé.		Observé.
M — M.....	59°.30′	*	59°.30′
P : m.....	140. 0	*	140. 0
P : M.....	105.45	*	105.45
P : (mm).....	160. 5		»
P : (MM).....	123.10		»
P : ($\nu\nu$).....	87.11		»
P : α^2.....	68.11		68.20
m — m.....	109. 7		109.50
P : ν.....	87.41		87.52
ν — ν.....	110.20		110.30
m : ν.....	121.51		121.45

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
α^2 : σ.....	168.37	168.18
α^2 : ρ.....	147. 2	146. 2
α^2 : ν.....	140.54	140.48
α^2 : M.....	106.33	106.24
M : ν.....	145.38	145.46
α^2 : M.....	88.26	88.16
P : σ.....	73.20	73.22
P : ρ.....	84.24	85. 0
ρ — ρ.....	120.57	120.42
σ — σ.....	159.24	160.50
m : ν'.....	97.44	97.46

Angle plan de la base 51°8′20″.

Il y a un clivage peu net suivant la base P.

Les cristaux sont souvent aplatis suivant la base. Dans ce cas, on peut reconnaître facilement que les axes optiques sont situés dans le plan diagonal de symétrie. On voit, en effet, au travers de ces lames une série d'anneaux elliptiques avec une ligne noire parallèle au plan diagonal. Leur position indique un axe assez oblique sur le plan de la base; l'autre n'est pas visible, probablement parce qu'il fait avec ce plan un angle trop petit.

Lorsqu'on décompose ce sel par le grillage à une basse température, il noircit et se change en un mélange de zircone et de bioxyde de manganèse qu'une forte calcination ramène à l'état de deutoxyde rouge. La séparation des deux oxydes se fait ensuite par l'acide chlorhydrique. Toutefois il faut une digestion très-prolongée avec de l'acide concentré pour que la zircone ne retienne plus de manganèse. On retrouve la portion de zircone entrée en dissolution en la précipitant par l'ammoniaque.

On réussit plus facilement en décomposant le sel par l'acide sulfurique et calcinant jusqu'à ce que le sulfate de manganèse commence à se colorer. Le résidu traité par l'acide chlorhydrique étendu laisse la zircone parfaitement

blanche. Le manganèse est précipité de la dissolution par le carbonate de soude et dosé à l'état d'oxyde rouge. On peut ensuite le redissoudre dans l'acide chlorhydrique en excès, et s'assurer par l'ammoniaque s'il n'a point retenu de zircone.

J'ai obtenu, par ces deux méthodes, les résultats suivants :

Zircone.....	35,95	36,09	35,52	35,13 p. 100.
Deutoxyde de manganèse.	21,90	22,18	21,74	21,73 p. 100.

		Calculé.	Trouvé.			
Mn...	27,5	15,76	15,77	15,98	15,66	15,65
Zr....	45	25,79	26,52	26,62	26,20	25,91
3 Fl..	57	32,66				
5 Aq..	45	25,79				
	174,5	100,00				

Fluozirconate bimanganeux, $2\,MnF, ZrF + 6\,Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Cristaux roses assez éclatants, souvent formés uniquement du prisme oblique P, M, M. On y trouve aussi les faces μ et μ^2 sur les arêtes inférieures, A et E sur les arêtes verticales et α^2 sur l'angle inférieur (*fig.* 12).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M.....	79.28	*	79.28
A : M.....	129.44		129.40
A : E.....	90. 0		89.58
P : M.....	107.52	*	107 52
P : μ^2.....	77. 8		77. 0
P : μ.....	52. 5	*	52. 5
P : A.....	118.41		119.12
P : α^2.....	68.49		68.24
P : ($\mu\mu$).....	37. 6		
μ — μ.....	100.48		100.50
E : μ.....	129.36		129.32

	Calculé.	Observé.
$\mu^2 - \mu^2$	76° 3′	76° 0′
$\alpha^2 : \mu^2$	128. 2	128. 0
$A : \mu^2$	113.24	»
$A : \mu$	96.29	96.36
$M : \alpha^2$	114.20	114.10
$\alpha^2 : \mu$	130.57	130.30
$M : \mu$	65.17	65. 0

Angle plan de la base 72° 12′.

Il y a un clivage facile suivant la base. En observant une lame de clivage dans la lumière polarisée, on voit une série d'anneaux colorés traversés par une ligne noire située dans le plan diagonal de symétrie E. Leur position indique un axe peu éloigné d'une normale à P; l'autre axe n'est pas visible, il est sans doute très-oblique sur cette face.

Ce sel s'obtient facilement en ajoutant à la dissolution du sel précédent de l'acide fluorhydrique en excès et du carbonate de manganèse. Il se redissout dans l'eau froide sans subir d'altération, sa dissolution peut même être portée à l'ébullition sans se troubler. Cependant, lorsqu'on traite immédiatement par l'eau chaude le sel cristallisé, il se décompose et laisse un abondant résidu de fluorure de manganèse. La dissolution donne alors, par l'évaporation, des cristaux du sel précédent.

Deux analyses ont été faites de ce sel, l'une en le chauffant avec de l'acide sulfurique, l'autre en le décomposant directement par le grillage comme pour le sel précédent. L'absence d'acide fluorhydrique libre a été d'ailleurs constatée par l'essai de la dissolution par le carbonate d'ammoniaque qui donne lieu à un précipité immédiat sans effervescence.

	gr
Sel	1,000
Zircone	0,2672
Deutoxyde de manganèse	0,344

	gr
Sel	0,552
Zircone	0,145
Deutoxyde de manganèse	0,180

		Calculé.	Trouvé.	
2Mn	55	23,91	24,78	23,49
Zr	45	19,57	19,71	19,38
4Fl	76	33,04		
6Aq	54	23,48		
	230	100,00		

Fluozirconate bicadmique, $2CdF, ZrF^2 + 6Aq$.

Isomorphe avec sel précédent. Les cristaux offrent exactement les mêmes formes, sauf qu'on a observé de plus sur quelques-uns de petites faces *m* sur les arêtes antérieures de la base.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M	79.31		79.50
A : M	129.46		130. 0
A : E	90. 0		90. 0
P : *m*	131.42		132. 8
P : M	108.29		108 à 109°
P : μ^2	77.28	*	77.28
P : μ	52. 5	*	52. 5
μ — μ	100.30	*	100.30
E : μ	129.45		129.42
P : A	119.43		120. 0
P : α^2	69.13		69 16
P : ($\mu\mu$)	36.56		»
m — *m*	105.31		105.30
μ^2 : μ^2	75.24		75.20
A : μ^2	112.53		113.20
A : μ	95.32		95. 8
P : E	90. 0		90. 0

Angle plan de la base 71°42′.

Deux grammes de ce sel ont été dissous dans l'eau et décomposés par l'acide sulfhydrique. Le sulfure de cadmium a été recueilli, séché et converti en oxyde par grillage et calcination ; puis on a précipité la zircone par l'ammoniaque et le fluor par le chlorure de calcium. On a obtenu :

Oxyde de cadmium..	0,897	=	Cadmium.....	0,7848
Zircone....	0,429	=	Zirconium.....	0,3164
Fluorure de calcium.	1,103	=	Fluor.....	0,5374

Une seconde analyse a été faite en décomposant le sel par le grillage, puis séparant l'oxyde de cadmium de la zircone par l'acide chlorhydrique.

1gr,693 ont donné 0gr,378 de zircone et 0gr,745 d'oxyde de cadmium.

		Calculé.	Trouvé.	
2 Cd...	112	39,02	39,24	38,50
Zr.....	45	15,68	15,82	16,47
4 Fl....	76	26,48	26,87	
6 Aq...	54	18,82		
	287	100,00		

Le fluozirconate bicadmique paraît être le composé qui se forme le plus facilement par le mélange des fluorures de zirconium et de cadmium, en présence de l'acide fluorhydrique. Il se redissout dans l'eau et cristallise de nouveau sans altération. Ayant ajouté à sa dissolution un excès de fluorure de zirconium, j'ai obtenu par l'évaporation des cristaux lamellaires, groupés en éventail, dont il m'a été impossible de déterminer la forme.

1gr,521 de ces cristaux, traités par le grillage et par l'acide chlorhydrique, m'ont donné 0gr,649 de zircone et 0gr,313 d'oxyde de cadmium.

Ce qui conduit aux résultats suivants :

		Calculé.	Trouvé.
Cd.....	56	18,98	18,01
2 Zr....	90	30,51	31,48
5 Fl....	95	32,20	
6 Aq...	54	18,31	
	295	100,00	

C'est donc le bifluozirconate cadmique. Je n'ai pas réussi à obtenir de cristaux correspondant au fluozirconate normal.

Fluozirconate de zinc, $ZnF, ZrF^2 + 6Aq$.

Rhomboèdre.

Ce sel, exactement semblable au fluosilicate et au fluostannate de zinc, cristallise en prismes hexagonaux réguliers, très-nets et assez volumineux, terminés par un sommet rhomboédrique. Outre le rhomboèdre principal R, on observe aussi quelquefois trois petites faces du rhomboèdre inverse S^2 (*fig.* 13).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M.....	120. 0		120. 0
R — R.....	127.14	*	127.14
R : M.....	116 23		116.21
R ∧ S^2.....	99. 2		98 52
S^2 — S^2.....	96 45		» »
M : S^2.....	131.38		131.42
M : R.....	90. 0		90. 2

Ces cristaux, de même que tous les sels de ce groupe, présentent des clivages faciles suivant les faces du prisme hexagonal.

C'est un sel très-soluble dans l'eau.

Décomposé par le grillage, il laisse 54,20 pour 100 de

zircone et d'oxyde de zinc. Ce résidu retient l'oxyde de zinc avec beaucoup de force; même après l'avoir traité par l'acide chlorhydrique concentré, le résidu de zircone en conservait encore un peu.

1gr,926 ont donné 0,652 de zircone, et 0,392 d'oxyde de zinc.

		Calculé.	Trouvé.
Zn.....	32,75	17,35	16,35
Zr.....	45	23,84	24,94
3 Fl.....	57	30,20	
6 Aq.....	54	28,61	
	188,75	100,00	

Fluozirconate bizincique, $2ZnF, ZrF^2 + 12Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Cristaux excessivement maclés et enchevêtrés. Je renvoie pour leur description au sel de nickel correspondant, qui lui est parfaitement isomorphe, et dont j'avais fait l'étude en premier lieu. Je me borne à rapporter les mesures des angles principaux, en les rapportant aux angles calculés pour le sel de nickel, dont les inclinaisons présentent un peu moins de divergence.

	Calculé.	Observé.
P : m.....	131°.56′	132°. 0′
P : μ.....	79.23	77 à 81°
P : $\mu^{\frac{1}{3}}$.....	38. 9	38.26
$a \wedge a'$.....	51. 0	50.56
m : a.....	145. 0	145. 0
m — m.....	110. 0	109.50
m : e.....	148.37	149. 0
$e \wedge e$.....	70.18	69.50
μ — μ.....	81.27	80 env.
α : μ.....	130.44	131 env.
$a \wedge \alpha$.....	71. 4	70.50

Ce sel se produit toutes les fois que le fluorure de zinc est en excès par rapport au fluorure de zirconium. Il se dissout bien dans l'eau froide, mais sa dissolution se trouble par l'ébullition et laisse déposer une partie du fluorure de zinc.

Décomposé par le grillage, il laisse 48,76 pour 100 de zircone et d'oxyde de zinc. Le traitement du résidu par l'acide chlorhydrique laisse la zircone, retenant toujours un peu d'oxyde de zinc.

1gr,450 ont donné 0,323 de zircone, et 0,384 d'oxyde de zinc.

		Calculé.	Trouvé.
2 Zn	65,5	22,24	21,28
Zr	45	15,28	16,43
4 Fl.	76	25,81	
12 Aq	108	36,67	
	294,5	100,00	

Fluozirconate de nickel, $NiF, ZrF^2 + 6Aq$.

Ce sel, identique avec le fluosilicate et le fluostannate de nickel, est parfaitement semblable aussi, sauf par sa couleur verte, au fluozirconate de zinc décrit plus haut. C'est un prisme hexagonal régulier, terminé par un rhomboèdre de 127° 10'. Je n'ai pas rencontré d'autres faces. Il offre aussi des clivages faciles suivant les faces du prisme.

Il laisse par grillage 53,02 pour 100 de zircone et d'oxyde de nickel. L'acide chlorhydrique enlève assez bien l'oxyde de nickel, en dissolvant d'ailleurs quelques traces de zircone que l'on précipite par l'ammoniaque.

1gr,092 ont donné 0,365 de zircone et 0,214 d'oxyde de nickel.

		Calculé.	Trouvé.
Ni.....	29,5	15,90	15,75
Zr.....	45	24,26	24,66
3 Fl.....	57	30,73	
6 Aq.....	54	29,11	
	185,5	100,00	

Fluozirconate binickélique, $2NiF, ZrF^2 + 12Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Ce n'est qu'à la suite de nombreuses cristallisations que je suis parvenu à obtenir quelques cristaux qui m'ont permis de me rendre compte de la cristallisation de ce sel, compliquée par de nombreuses macles et des groupements fort irréguliers.

Les cristaux sont d'un beau vert émeraude et assez éclatants. Presque tous sont maclés suivant le plan diagonal A, en sorte qu'aux faces antérieures P, *a*, *m*, correspondent par derrière les faces symétriques P′, *a*′, *m*′.

En outre les cristaux sont fréquemment maclés latéralement suivant une face $\mu^{\frac{1}{3}}$ (*fig.* 14), et plusieurs cristaux sont ainsi groupés, formant une espèce de rosace, mais dont quelques portions seules sont nettes. D'ailleurs la réunion de deux cristaux n'a pas toujours lieu très-exactement, suivant la face $\mu^{\frac{1}{3}}$; les faces P, *m*, *m*″, P″, qui devraient être dans une même zone, le sont quelquefois exactement, mais souvent aussi s'en écartent sensiblement. Parfois ces rosaces offrent un arrangement assez régulier de trois cristaux (*fig.* 15), mais dans lequel il n'y a de distinct que les points de concours des trois faces P, *m*, *m* d'un même individu, les parties intermédiaires et le centre de la rosace étant hérissés de facettes enchevêtrées dans tous les sens.

On rencontre quelquefois des cristaux qui paraissent simples et formés des faces P, *m*, μ et α (*fig.* 16), mais les

faces μ sont toutes striées et donnent des images multiples.

Une seule fois j'ai trouvé un cristal simple, assez bien conformé, que représente en le renversant la *fig.* 17. Il offre la combinaison P, μ, m, α, α^2, A, a, e.

	Calculé.		Observé.
P : m	131°.56′	*	131°56′
P : μ	79 23		77 à 81°
m — m	110. 0	*	110° 0′
m : a	145. 0		145° 0′
$e \wedge e$	70.18		70° 8′
P : e	125. 9		125° 5′
μ : μ	81.27		79 à 83°
α : μ	130.44		131° env.
P : a	144.40		144.43
P : A	119.10		119. 0
P : α^2	97.31		97.30
P : α	73.36		73.52
A : a	154.30	*	154.30
A : α^2	158.21		158.30
A : m	137.40		137.32
A : e	106.18		106.10
A : μ	62.49		62.54
m : e	148.37		148.30
a : e	118. 1		118. 0

		Calculé.	Observé.
Macle suivant A...	P $\wedge$ P′...	121°.40′	121°.38′
	$a \wedge a'$...	51. 0	50.54
Macle suivant A...	$m \smile m'$...	84.39	85. 0
	$e \smile e'$...	147.25	147.40
Macle suivant $\mu^{\frac{1}{3}}$..	P : m...	131.56	
	P : m''..	124.21	124 à 127°
	P : P″..	76.17	76 à 78°
	m : m''..	172.25	171 à 173°
Macle suivant $\mu^{\frac{1}{3}}$...	a : a''...	131. 4	131 à 133°

On aurait d'ailleurs pour les faces du prisme primitif qui ne se rencontrent pas dans les cristaux :

M — M....	86° 35′ 30″
P : M....	109.34
Angle plan de la base.....	79. 6.40.

J'ai choisi la position des cristaux de telle façon, que le plan de macle le plus constant fût parallèle à un plan diagonal principal. On verra plus loin, à propos d'un sel de cuivre analogue, un autre choix de forme primitive qui aurait peut-être aussi quelques avantages.

Ce sel se forme facilement en présence d'un excès d'acide fluorhydrique et de fluorure de nickel. Il se redissout dans l'eau sans altération, et résiste même assez bien à l'ébullition; cependant sa dissolution se trouble légèrement et laisse déposer quelques flocons de fluorure de nickel.

Il laisse par grillage 47,13 pour 100 de zircone et d'oxyde de nickel.

1,952 ont donné 0,423 de zircone et 0,497 d'oxyde de nickel.

		Calcule.	Trouvé.
2 Ni.....	59	20,49	20,03
Zr.....	45	15,62	15,98
4 Fl	76	26,39	
12 Aq.....	108	37,50	
	288	100,00	

Fluozirconate de nickel et de potasse,

$$KF, NiF, 2ZrF^2 + 8Aq.$$

Prisme rhomboïdal oblique.

Cristaux ordinairement assez petits, mais très-nets, d'un vert pâle, présentant de très-nombreuses modifications. On y trouve le prisme rhomboïdal M, tronqué sur ses arêtes par les faces A et E, la base P, les facettes $m^{\frac{1}{2}}$ et μ sur les

arêtes de la base, un octaèdre n, $\nu\left(a : \frac{1}{2} : \pm c\right)$, enfin sur les angles les facettes a, α, e et $e^{\frac{1}{2}}$.

Les principales combinaisons se rapportent aux trois types suivants :

1°. *Fig.* 18, prisme à huit pans M, A, E, basé, avec l'octaèdre rectangulaire a e et plusieurs facettes subordonnées.

2°. *Fig.* 19, prisme à huit pans suivant les faces μ, α, E, basé, avec l'octaèdre rectangulaire a, e et quelques autres facettes.

3°. *Fig.* 20, prisme à huit pans allongé suivant les faces e, P, E, en général aplati suivant la base. Le biseau α, a domine aux extrémités.

Les cristaux de cette dernière forme sont quelquefois maclés parallèlement à la base P.

Les faces n, ν, $m^{\frac{1}{2}}$, $e^{\frac{1}{2}}$ ne se rencontrent que rarement et sont extrêmement petites.

	Calculé.		Observé.
M — M.....	113°.30′	*	113°.30′
E : M.....	123.15		123.12
E : A.....	90. 0		90. 0
P : a.....	123.27		123.36
P : A.....	95.40	*	95.40
P : α.....	65.11	*	65.11
$e \wedge e$.....	80.53		81. 8
E : e.....	139.33		139.26
E : $e^{\frac{1}{2}}$.....	120.24		120.20
E : P.....	90. 0		90. 4
P : $m^{\frac{1}{2}}$.....	135.35		136
P : M.....	94.44		95. 0
P : μ.....	68.53		68.50
$m^{\frac{1}{2}}$—$m^{\frac{1}{2}}$.....	134.43		»

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
P : n	111.46	112. 0
P : ν	74.23	»
A : $e^{\frac{1}{2}}$	93.40	93.50
n — n	84.35	»
E : n	137.42	137.46
E : a	90. 0	89.57
E : ν	140. 6	»
E : μ	120.53	120.55
E : α	90. 0	»
a : $m^{\frac{1}{2}}$	151.48	152.10
a : e	110.57	111. 5
a : ν	70.17	70.35
a : M	42.17	42.15
α : M	136.15	136. 5
α : n	110.43	110.48
α : e	74.12	74.10
M : n	154.28	154.17
M : e	117.57	118. 0
A : e	94 53	95.20
A : μ	42.18	42.40

Angle plan de la base..... 113° 14′ 40″.

J'avais obtenu à plusieurs reprises quelques petits cristaux de ce sel dans des préparations de fluozirconate de nickel. Lorsque j'en ai eu suffisamment pour en faire une analyse approximative qui m'y a fait reconnaître la présence de la potasse, je l'ai préparé directement en mêlant les dissolutions de fluozirconate de potasse et de fluozirconate de nickel. Le fluorure triple se dépose presque complétement; en effet, il est très-peu soluble dans l'eau. Si les deux sels ont été employés exactement en proportions équivalentes, aucun d'eux ne reste en excès, l'eau mère est tout à fait décolorée et ne retient presque plus de sel en dissolution. Lorsque les dissolutions mélangées sont

chaudes et concentrées, on voit ordinairement se former au premier moment une masse de cristaux aciculaires de fluozirconate de potasse et l'eau mère reste colorée en vert et tenant en dissolution le fluozirconate de nickel ; mais peu à peu ces premiers cristaux se redissolvent et il se forme à la place des cristaux verts et brillants de fluorure triple, en même temps que l'eau mère se décolore.

Ce sel ne perd pas d'eau à 100° ; il en dégage à une température plus élevée, mais accompagnée d'acide fluorhydrique.

Un gramme a été décomposé par l'acide sulfurique ; le résidu, calciné jusqu'à ce que son poids fût devenu invariable, pesait 0,720. Par l'ébullition avec l'eau il a perdu 0,243 de sulfate de potasse, correspondant à 0,1089 de potassium ; il est resté 0,477 de zircone et d'oxyde de nickel d'où l'on a séparé par l'acide chlorhydrique 0,109 d'oxyde de nickel et 0,368 de zircone.

		Calculé.	Trouvé.
Ni.....	29,5	8,56	8,57
K.....	39	11,32	10,89
2 Zr.....	90	26,13	27,14
6 Fl.....	114	33,09	
8 Aq.....	72	20,90	
	344,5	100,00	

Fluozirconate sesquicuprique, $3\,CuF, 2\,ZrF^2 + 16\,Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Ce sel forme de beaux cristaux bleus. Ce sont des tables rhomboïdales obliques P, M, M, avec les facettes μ sur les arêtes inférieures et α^2 sur l'angle inférieur. On y rencontre fréquemment aussi les faces A, E, m, $\mu^{\frac{1}{2}}$, e et n $\left(\frac{1}{2}a : b : c\right)$ (*fig.* 21), mais ces dernières faces sont très-peu développées.

	Calculé.		Observé.
M — M	85°.38′	*	85°.38′
E : M	137.11		137. 6
A : M	132.49		132.50
P : m	126.10		125.48
P : M	91.12		91.11
P : μ	55.26		55.20
P : $\mu^{\frac{1}{2}}$	35.33		35 24
P : A	91.46	*	91.46
P : α^2	63.49	*	63.49
P : e	134.38		133.52
m — m	107.22		
μ — μ	105.40		105.36
$\mu^{\frac{1}{2}}$ — $\mu^{\frac{1}{2}}$	129.30		
μ : A	122.48		122 58
A : n	143.33		143.30
A : e	91.14		
M : α^2	126.54		126.51
M : μ	85.42		85.40
α^2 : μ	138,43		»
n : n	129.26		»
E : n	115.17		115 30
P : n	115.58		115.53
M : n	149,19		149.10
M : e	59.10		58.30

Angle plan de la base 85° 36′ 20″.

Ce sel est celui qui se forme le plus habituellement quand on fait dissoudre du carbonate de cuivre dans une dissolution acide de fluorure de zirconium. Il se dissout dans l'eau et cristallise de nouveau sans altération. Je n'ai pas réussi à obtenir le fluozirconate normal. Si l'on ajoute à la dissolution un excès de fluorure de zirconium, on ob-

tient par l'évaporation de gros cristaux de fluozirconate sesquicuprique, accompagnés de croûtes cristallines d'un bleu pâle, presque insolubles dans l'eau, qui semblent n'être que du fluorure de zirconium imprégné de sel de cuivre.

1gr,649 décomposés par grillage ont donné 0,865 de résidu composé de :

Zircone.....	0,438 =	Zirconium..	0,3231
	ou 19,59 pour 100.		
Oxyde de cuivre....	0,427 =	Cuivre.....	0,3411
	ou 20,68 pour 100.		

1,4625 traités de même ont produit :

Zircone.....	0,3995 =	Zirconium..	0,2947
	ou 20,15 pour 100.		
Oxyde de cuivre..	0,3680 =	Cuivre.....	0,2939
	ou 20,10 pour 100.		

Deux grammes ont été précipités par l'acide sulfhydrique, par l'ammoniaque et enfin par le chlorure de calcium. On a obtenu :

Oxyde de cuivre....	0,507 =	Cuivre.....	0,405
	ou 20,25 pour 100.		
Zircone.....	0,537 =	Zirconium..	0,3961
	ou 19,81 pour 100.		
Fluorure de calcium.	1,184 =	Fluor.....	0,5768
	ou 28,84 pour 100		

		Calculé.	Trouvé.		
3 Cu	95,25	20,61	20,68	20,10	20,25
2 Zr.....	90	19,47	28,59	20,15	19,81
7 Fl.....	133	13.77			28,84
16 Aq ...	144	31,15			
	452,25	100,00			

On pourrait hésiter entre 15 et 16 équivalents d'eau. Cette question est décidée par le poids du résidu obtenu par un grillage prolongé. J'ai obtenu dans quatre essais :

52,46; 52,30; 52,48; et 52,50 pour 100.

Le résultat calculé avec la formule admise est 52,30, tandis que pour 15 équivalents d'eau il devrait être de 53,23.

Fluozirconate bicuprique, $2\,CuF, ZrF^2 + 12\,Aq$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Beaux cristaux bleus, n'offrant le plus souvent que le prisme P, M, M, avec une face A sur l'arête antérieure. Quelquefois cependant on rencontre les facettes *e* sur les angles latéraux et $\mu^{\frac{1}{2}}$ sur les arêtes inférieures (*fig.* 22), mais ces faces sont excessivement petites.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M.....	79.10	*	79.10
A : M.....	129.35		129.32
P : M.....	99.47		100.00
P : $\mu^{\frac{1}{2}}$	47. 5		46 à 48°

	Calculé.		Observé.
M : e	136°.42′		136°.46′
M : e'., ...	122. 9		122.15
A : e	98.50		98.17
$\mu^{\frac{1}{2}} - \mu^{\frac{1}{2}}$	110. 7		110,20
P : A.	105.28	*	105.28
P : e.	125.10	*	125.10
A : $\mu^{\frac{1}{2}}$	104.58		104.40

Angle plan de la base 77° 6′.

Ce sel est évidemment isomorphe avec les sels analogues de zinc et de nickel, les angles diffèrent à peine. Mais l'absence complète de macles dans le sel de cuivre, et le développement un peu différent de ses faces, conduisent naturellement à le rapporter à une forme primitive placée différemment, et qui devrait peut-être aussi être choisie pour les deux autres sels.

Il se produit très-facilement quand on ajoute de l'acide fluorhydrique et du carbonate de cuivre à la dissolution du sel précédent. Il se dissout bien dans l'eau froide, mais la dissolution se trouble par l'ébullition, dépose du fluorure de cuivre, et donne après cela des cristaux de fluozirconate sesquicuprique.

1gr,500 décomposés par grillage, puis traités par l'acide chlorhydrique, ont donné :

Zircone..... 0,3165 = Zirconium... 0,2335

ou 15,56 pour 100.

Oxyde de cuivre.. 0,4105 = Cuivre..... 0,3279

ou 21,86 pour 100.

		Calculé.	Trouvé.
2 Cu	63,5	21,71	21,86
Zr	45	15,39	15,56
4 Fl	76	25,98	
12 Aq	108	36,92	
	292,5	100,00	

APPENDICE.

Je décrirai dans cet appendice quelques fluorures que j'ai examinés pendant le cours de ces recherches, et dont la plupart se lient assez directement au groupe précédent.

Fluosilicate d'ammoniaque, AzH^4F, SiF^2.

J'ai décrit dans un Mémoire antérieur (1) la forme habituelle de ce sel, qui appartient au système régulier et se présente ordinairement en cubo-octaèdres. Déjà à cette époque j'avais obtenu, dans une dissolution parfaitement pure de ce sel, de petits cristaux en lamelles hexagonales, dans lesquels une analyse imparfaite ne m'avait indiqué aucune différence appréciable avec les cristaux ordinaires. Mais n'ayant point réussi à les reproduire, et n'osant compter sur cette analyse, je n'avais pas cru devoir signaler ce fait.

Depuis lors, ayant eu à préparer de grandes quantités de fluorhydrate d'ammoniaque avec un acide qui contenait beaucoup d'acide fluosilicique, j'ai obtenu d'abondantes cristallisations de fluosilicate d'ammoniaque, et j'y ai toujours rencontré, au milieu de la masse de cristaux cubo-octaèdres, quelques cristaux isolés, assez gros, en tables hexagonales. Leur formation n'a jamais manqué de se produire dans ces circonstances, c'est-à-dire en présence d'un grand excès d'acide fluorhydrique et de fluorhydrate d'am-

(1) *Annales des Mines*, 5e série, t. XII, p. 19.

moniaque; mais il n'y a jamais qu'une très-faible partie du sel qui cristallise sous cette forme, et je n'ai rien observé dans le degré de concentration de la liqueur ou dans la température qui déterminât une production plus abondante de ces cristaux.

D'ailleurs lorsqu'on les redissout dans l'eau pure et qu'on les fait cristalliser de nouveau, ils se transforment jusqu'à la fin en cubo-octaèdres sans aucun autre produit. C'est donc bien un fait de dimorphisme, comme le prouvent d'ailleurs les analyses que j'ai faites de ces cristaux.

J'ai obtenu deux variétés de cette forme. L'une (*fig.* 23) en petites lamelles hexagonales, résultant de la combinaison de la base P avec la double pyramide m^2. L'autre en gros cristaux tabulaires (*fig.* 24), formés du prisme hexagonal basé, avec une bordure de facettes m sur les arêtes des bases.

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
M — M.	120. 0	120. 0
M ⌣ M.	60. 0	60. 0
m — m.	139.36	139.28
m : M.	110.12	110.15
m^2 — m^2.	127.25	127.30
P : m.	136.20	136.20
P : m^2.	117.39	117.35
P : M.	90. 0	90. 0
m ∧ m.	92.40	92.30

Ces cristaux sont très-nets et éclatants. Ils offrent un axe unique de double réfraction.

Chauffés à 100°, ils n'éprouvent aucune altération; à une température plus élevée, ils blanchissent et se volatilisent peu à peu sans fondre. Le sel ordinaire, cristallisé en cubo-octaèdres, décrépite assez fortement, puis se volatilise sans blanchir préalablement.

1^{gr}, 197 de ce sel ont été précipités par le carbonate d'ammoniaque, puis par le chlorure de calcium; on a séparé

ensuite le carbonate de chaux par l'acide acétique. J'ai obtenu :

Silice..... 0,384 = Silicium.... 0,1792

ou 14,97 pour 100.

Fluorure de calcium. 1,589 = Fluor.. ... 0,7742

ou 64,68 pour 100.

Deux grammes ont été dissous dans l'eau, et l'on y a ajouté la dissolution de 2^{gr},508 de chlorure de baryum pur et anhydre. Le fluosilicate de baryte a été lavé avec de l'eau alcoolisée, recueilli sur un filtre et bien séché; il pesait 3,160 correspondant à 0,3171 ou 15,85 pour 100 de silicium. J'ai constaté que ce précipité était bien uniquement formé de fluosilicate et non mélangé de fluorure en le décomposant par calcination, il a laissé la quantité de fluorure de baryum indiquée par la théorie.

La liqueur, évaporée à siccité, a laissé un résidu de chlorure de baryum et de chlorure ammonique pesant 1,395. Il a laissé par calcination 0,204 de chlorure de baryum. Il y avait donc 1,191 de chlorure ammonique, correspondant à 0,4007 d'ammonium ou 20,03 pour 100. On voit de plus que le poids du chlorure de baryum employé pour la double décomposition a été de

$$2,508 - 0,204 = 2,304,$$

correspondant à 1,185 de chlorure ammonique, ce qui s'accorde bien avec le poids de ce sel obtenu directement.

		Calculé.	Trouvé.	
AzH^4....	18	20,22	»	20,03
Si	14	15,73	14,97	15,85
3Fl ...	57	64,05	64,68	»
	89	100,00		

Enfin, je puis encore ajouter les observations suivantes pour constater l'identité de ce sel avec le fluosilicate ammonique ordinaire. Si l'on évapore à siccité sa dissolution après y avoir ajouté de l'acide fluosilicique, il ne subit aucun changement de poids. Il en est de même lorsqu'on l'évapore avec addition d'ammoniaque, pourvu qu'on ait le soin de rajouter de l'eau à plusieurs reprises pour faire réagir le fluorure ammonique sur la silice qui a été précipitée d'abord par l'ammoniaque.

On remarquera sans doute que la forme de ce sel est exactement la même que celles du cadmium sulfuré et de l'argent ioduré. Ainsi elle offre un nouvel exemple de cette relation, que j'ai signalée dans une autre occasion (1), entre un groupe assez étroitement limité dans le système hexagonal et les formes du système régulier.

Fluosilicate de manganèse, $MnF, SiF^2 + 6Aq$.
Fluotitanate de manganèse, $MnF, TiF^2 + 6Aq$.
Fluotitanate de zinc, $ZnF, TiF^2 + 6Aq$.

J'ai préparé ces sels, moins dans le but de constater leurs formes cristallines, sur lesquelles je ne pouvais guère avoir de doutes, que dans l'intention de chercher si l'on ne pourrait point, en ajoutant à leurs dissolutions de l'acide fluorhydrique en excès et des carbonates de manganèse ou de zinc, obtenir des composés correspondant aux fluozirconates bibasiques. Ces essais n'ont point réussi, non plus que ceux que j'ai tentés avec le fluosilicate de zinc et le fluostannate de nickel.

Ces sels présentent exactement les mêmes formes que tous les sels des mêmes genres du groupe magnésien, celles de prismes hexagonaux terminés par un pointement rhom-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XLV, p. 650.

boédrique. L'angle du rhomboèdre est de

128°.20′ pour le fluosilicate de manganèse.
127.24 pour le fluotitanate de manganèse.
127.34 pour le fluotitanate de zinc.

Fluorure de zinc, ZnF + 4Aq.

Prisme rhomboïdal droit.

Petits cristaux octaédriques assez éclatants, mais dont les faces donnent plusieurs images, en sorte que les mesures ne sont qu'approximatives.

L'octaèdre rhomboïdal *m* est tronqué sur les arêtes culminantes latérales par les faces *e*. On trouve de plus sur les angles latéraux de petites faces N d'un prisme aigu ($2a : b : \infty c$) (*fig.* 25).

	Calculé.		Observé.
$m - m$	140°.50′	*	140° 50′
$m \wedge m$	99.20	*	99.20
$m \smile m$	112 46		113.00
$m : e$	146 23		»
N — N	79. 7		79.30
$e \wedge e$	132.32		132.44
N : m	127.40		128 24
N : e	71.55		72.20
$m : e$	124.15		124. 3

Ce sel est peu soluble dans l'eau, mais il s'y dissout cependant sans laisser de résidu. Le carbonate d'ammoniaque, versé dans sa dissolution, y produit immédiatement un précipité sans effervescence. Il n'y a donc pas d'acide fluorhydrique libre.

Il perd presque complétement son eau à 100°. Soumis au grillage, il laisse 46,37 pour 100 d'oxyde de zinc, correspondant à 37,26 de zinc.

		Calculé.	Trouvé.
Zn.....	32,75	37,32	37,26
Fl.....	19,00	21,65	
4Aq.....	36,00	41,03	
	87,75	100,00	

Fluorure ferrico-ammonique, $3\,AzH^4F,\ Fe^2F^3$.

Petits cristaux incolores très-éclatants. Ce sont des octaèdres réguliers, comme le prouvent la mesure de leurs angles et le fait qu'ils jouissent de la réfraction simple.

C'est un sel peu soluble dans l'eau. Il ne perd rien de son poids à 100 degrés. Décomposé par le grillage, il a laissé 35,80 pour 100 de peroxyde de fer correspondant à 25,06 de fer.

Un gramme précipité par l'ammoniaque, puis par le chlorure de calcium, a donné :

Fluorure de calcium.	1,046	=	Fluor.....	0,5096
Peroxyde de fer....	0,356	=	Fer.....	0,2492

		Calculé.	Trouvé.	
3 Az H⁴....	54	24,11		
2 Fe.....	56	25,00	25,06	24,92
6 Fl.....	114	50,89		50,96
	224	100,00		

Ce sel correspond exactement par sa composition à l'un des fluorures ferrico-potassiques signalés par Berzelius.

Table des substances décrites dans ce Mémoire.

	Pages.
Fluorure de zirconium, $ZrF^2 + 3Aq$.....	266
Fluozirconate potassique, $KF,\ ZrF^2$.....	268
Fluozirconate sesquipotassique, $3KF,\ 2ZrF^2$.....	271

Pages.

Bifluozirconate potassique, $KF, 2ZrF^2 + 2Aq$..... 272
Fluozirconate ammonique, AzH^4F, ZrF^2..... 273
Fluozirconate sesquiammonique, $3AzH^4F, 2ZrF^2$... 275
Fluozirconate sodique, $5NaF, 4ZrF^2$..... 276
Fluozirconate magnésien, $MgF, ZrF^2 + 5Aq$..... 280
Fluozirconate manganeux, $MnF, ZrF^2 + 5Aq$..... 282
Fluozirconate bimanganeux, $2MnF, ZrF^2 + 6Aq$... 284
Fluozirconate bicadmique, $2CdF, ZrF^2 + 6Aq$..... 286
Fluozirconate zincique, $ZnF, ZrF^2 + 6Aq$..... 288
Fluozirconate bizincique, $2ZnF, ZrF^2 + 12Aq$..... 289
Fluozirconate nickélique, $NiF, ZrF^2 + 6Aq$..... 290
Fluozirconate binickélique, $2NiF, ZrF^2 + 12Aq$.... 291
Fluozirconate de nickel et de potasse, $KF, NiF, 2ZzF^2 + 8Aq$..... 293
Fluozirconate sesquicuprique, $3CuF, 2ZrF^2 + 16Aq$. 296
Fluozirconate bicuprique, $2CuF, ZrF^2 + 12Aq$..... 299
Fluosilicate ammonique, AzH^4F, SiF^2..... 301
Fluosilicate manganeux, $MnF, SiF^2 + 6Aq$..... 304
Fluotitanate manganeux, $MnF, TiF^2 + 6Aq$..... »
Fluotitanate zincique, $ZnF, TiF^2 + 6Aq$..... »
Fluorure zincique, $ZnF + 4Aq$..... 305
Fluorure ferrico-ammonique, $3AzH^4F, Fe^2F^3$..... 306

NOUVEAU PROCÉDÉ POUR LA MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION DES LIQUIDES;

PAR M. C. FORTHOMME,

Docteur ès Sciences.

La constitution propre aux liquides permet d'employer pour la mesure de leur indice de réfraction bien des méthodes que l'on ne peut appliquer aux solides. Nous proposons dans cette Note un procédé nouveau, offrant toute

la rigueur désirable, ayant l'avantage d'être d'une exécution facile.

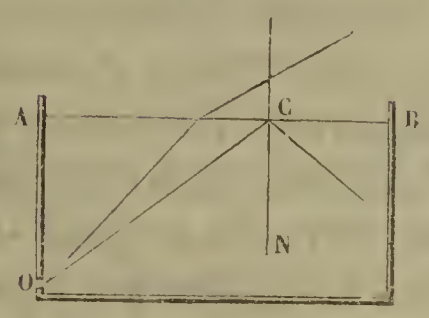
On sait tous les soins qu'il faut à un expérimentateur habile pour obtenir des résultats exacts par la méthode de Frauenhofer et la perfection qu'elle exige dans les instruments de mesure. Le procédé de Brewster et celui du duc de Chaulnes, même en remplaçant, dans ce dernier, la mesure du déplacement de l'objet vu à travers la couche liquide par la mesure du nouveau grossissement, dépend d'une formule peu en accord avec l'expérience si les lentilles sont un peu épaisses et en outre de la distance de la vision distincte, laquelle est modifiée par la fatigue de l'œil dans une longue suite de recherches. Or cela peut avoir des inconvénients graves, lorsqu'il s'agit de comparer des indices de réfraction peu différents.

La méthode du réfractomètre de M. Bernard, par son principe même, par la rigueur avec laquelle on peut mesurer à la vis micrométrique des déplacements d'au moins $\frac{1}{400}$ de millimètre, est, sans contredit, l'une des plus exactes pour la mesure des indices de réfraction des liquides ; il faut seulement avoir des couches à faces bien parallèles. L'angle d'incidence est évalué rigoureusement, puisqu'on est maître de le prendre tel qu'on veut, et par conséquent il n'y a plus à craindre les erreurs de mesure, ni même de graduation des cercles. Si, malgré cela, nous nous hasardons à indiquer encore un nouveau procédé, un nouvel appareil, applicable aux liquides seuls, c'est que la simplicité de l'instrument, son prix comparativement peu élevé, malgré cela l'exactitude dont il est susceptible, pourront le rendre commode, dans beaucoup de cas, pour faire promptement un grand nombre d'expériences.

Le principe de la méthode est tout élémentaire. Soient AB (*fig.* 1) la surface du liquide, O une ouverture fermée par une lame de verre très-mince et par laquelle pénétrera

la lumière. On sait que, si, en partant de A, on recouvre la

Fig. 1.



surface de plus en plus avec une lame opaque, en regardant en B, dans le plan de niveau, il arrivera un moment où toute la lumière disparaîtra. Ce sera lorsque le rayon tel que OC, rasant le bord antérieur de la lame opaque, éprouvera la réflexion totale, lorsque l'angle OCN sera égal à l'angle limite θ. Or

$$\frac{1}{n} = \sin\theta.$$

On a dans le triangle AOC

$$\operatorname{tang}\theta = \frac{AC}{OA},$$

d'où l'on déduit, en posant $AC = l$, $OA = h$,

$$h^2 = \frac{l^2(1 - \sin^2\theta)}{\sin^2\theta},$$

et, en remplaçant $\sin^2\theta$ par $\frac{1}{n^2}$, on arrive à cette relation simple :

$$n^2 = 1 + \frac{h^2}{l^2}.$$

Il suffit donc de connaître exactement h une fois pour toutes, puis de mesurer l pour chaque liquide.

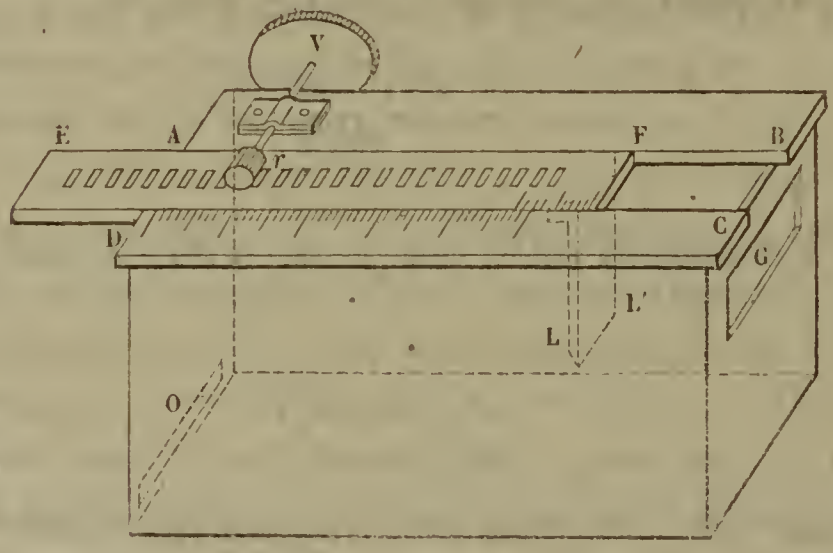
Une cause d'erreur à éviter avec soin dans l'application de ce principe, c'est l'effet de la capillarité au bord de la

coulisse. La surface du liquide y étant concave, il en résulte que les rayons qui arrivent sur cette concavité peuvent toujours sortir et la lumière ne disparaît jamais. En décrivant l'instrument, nous dirons comment on évite cette cause d'erreur : l'appareil a été exécuté par M. Duboscq.

Le liquide est renfermé dans une petite caisse rectangulaire formée par des lames de glace : les dimensions sont de 3 centimètres en largeur, 8 à 9 en longueur, 5 à 6 en hauteur; mais on pourrait les diminuer encore, si l'on ne voulait opérer que sur de petites quantités de liquide. La glace qui forme un des petits côtés, celui par où pénétrera la lumière, est extrêmement mince, afin de pouvoir négliger la déviation qui s'y produirait et qui amènerait une erreur dans la mesure de h. Dans notre appareil cette glace a $0^{mm},895$ d'épaisseur et son indice est 1,544. La caisse est renfermée dans une boîte en laiton, noircie à l'intérieur et portée par trois vis calantes : au fond est pratiquée une ouverture fermée par un bouchon à l'émeri et par laquelle on vide le vase.

Sur le côté de la caisse (*fig.* 2) qui recouvre la lame

Fig. 2.



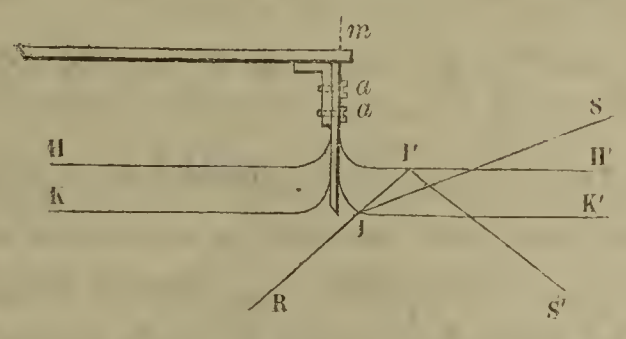
mince, on a ménagé en bas une fente longitudinale O d'environ 5 millimètres de hauteur et dont le bord inférieur

est parfaitement dressé. C'est par cette ouverture que pénétrera la lumière dans le liquide, et c'est à partir de ce bord inférieur que sera comptée la hauteur *h*.

La boîte est fermée en haut par une forte plaque de laiton qui offre en son milieu et sur toute sa longueur une large fente ABCD, dans laquelle peut glisser à frottement doux la règle EF. Celle-ci est guidée par la vis V, à l'aide d'un pignon *r*, engrenant dans une crémaillère fixée au-dessus de la règle EF.

Pour éviter l'effet de la capillarité dont nous avons parlé, voici le moyen qui a paru le plus simple. A l'extrémité de la règle EF qui restera toujours en dedans de la boîte, est fixée une lame de verre noir opaque LL′, ou une lame d'ob-

Fig. 3.



sidienne taillée inférieurement en biseau. L'inspection de la *fig.* 3 fait comprendre comment elle est attachée à l'aide des vis *aa*, afin d'être perpendiculaire à la règle EF. Cette lame doit être assez longue pour plonger dans le liquide : dès lors les ménisques se formeront sur les deux faces. Si le niveau était en KK′, un rayon tel que RI, qui arriverait sous l'angle limite, rencontrant encore la surface courbe du ménisque, pourrait sortir. Mais si le niveau est remonté en HH′, le même rayon ne sortirait pas, pour la même position de la lame L. Il faudrait donc dans le cas du niveau en KK′ avancer davantage la lame opaque, augmenter la longueur *l* et le résultat serait faux. C'est ce qui nous est arrivé avec l'appareil primitif : les résultats variaient avec la hauteur du liquide, ce qui était absurde. Mais ayant remplacé la

lame par une autre de 12 millimètres de longueur de plus, toutes les anomalies disparurent, et les valeurs de l furent toujours les mêmes pour un même liquide, quel que fût le niveau.

Un des bords de la fente longitudinale du couvercle porte des divisions en demi-millimètres, et le zéro coïncide avec la face intérieure de la paroi formée par la glace mince. La coulisse porte un vernier donnant le dixième et dont le zéro coïncide avec la face antérieure de la lame d'obsidienne.

En plaçant, avec un niveau à bulle d'air, la coulisse bien horizontale, le bord inférieur de la lame mobile s'avance horizontalement, et la hauteur h est comptée depuis le bord inférieur de la fente O et le biseau de la lame opaque. Dans notre appareil,

$$h = 26^{mm},48 \quad \text{et} \quad \log h^2 = 2,8456720.$$

Enfin, en haut de la paroi opposée à celle par laquelle la lumière pénétrera, une ouverture rectangulaire G permet de regarder dans le liquide, en plaçant l'œil à la hauteur du niveau. On verse le liquide jusqu'à ce qu'il s'élève jusqu'au bord inférieur de l'orifice G et même un peu plus haut, ce qu'on obtient naturellement par l'effet de la capillarité.

Pour faire une observation, on place l'instrument sur une table solide : à l'aide des vis calantes et d'un niveau à bulle d'air posé sur la coulisse, on rend celle-ci horizontale. On remplit la caisse autant que possible. En regardant dans le liquide au niveau de la surface, on aperçoit très-nettement la fente par laquelle la lumière pénètre ; elle se détache fortement éclairée et à contours très-nets, sur le fond qui paraît noir. On tourne alors la vis V de manière à faire avancer la lame d'obsidienne vers l'œil : bientôt la fente lumineuse se rétrécit dans le sens de la hauteur, puis en continuant à faire mouvoir la vis, il arrive un mo-

ment où cette fente lumineuse se réduit à une ligne, et enfin disparaît. On lit alors sur l'échelle de la coulisse la longueur l, qui est évaluée à $\frac{1}{20}$ de millimètre près. On peut, en ramenant la coulisse en arrière, saisir le moment où la lumière reparaît, mesurer de nouveau l et prendre la moyenne de ces deux valeurs.

On opérait en éclairant avec une petite lampe Locatelli, placée dans une caisse en bois : la lumière était renvoyée sur l'ouverture par une lame de plaqué formant miroir. La disparition de la lumière est bien plus nette, quand on a soin de recouvrir avec une lame opaque, une lame de cuivre par exemple, la partie libre de la fente. En outre, il est commode de regarder dans le liquide à l'aide d'un diaphragme percé d'un trou, afin d'arrêter toute la lumière extérieure.

Voici les résultats obtenus avec de l'eau distillée, à la température de 16°. Valeurs de l :

	60
	60
	59,9
	59,8
	60
	59,8
	60,1
	60
	59,8
	56,9
Moyenne...	59,93 demi-millimètres

ou $29^{mm},96$.

En calculant d'après $n^2 = 1 + \frac{26,48^2}{29,96^2}$ on trouve

$$n = 1,3346.$$

Newton, Wollaston et Brewster donnent 1,336. M. Jamin a trouvé 1,333 : l'indice pour la raie D, qui se rapproche de la lumière de la lampe Locatelli, est indiqué égal à 1,333577 dans l'*Optique* de M. Beer, et la lumière de la lampe est encore, je crois, plus près de la lumière jaune que de la raie D.

On voit par là que ce procédé est susceptible d'une grande précision ; il suffit d'un peu d'habitude pour saisir la disparition de la lumière.

On pourra, en remplaçant la petite caisse rectangulaire en glace par une capsule en verre, dont l'extérieur serait recouvert de cuivre, sauf une petite ouverture, employer la même disposition pour étudier l'influence de la température. Les bords de la capsule étant bien dressés, on y appliquera un couvercle à coulisse analogue à celui qui vient d'être décrit. Les variations de longueur de la règle, par suite des changements de température, seraient tout au plus de $\frac{1}{20}$ de millimètre sur 30 millimètres. On en tiendrait même compte, en faisant la coulisse d'un autre métal que la règle, comme dans la règle de Borda.

Nous avons appliqué cette méthode de mesure des indices de réfraction aux dissolutions salines, afin de vérifier si la loi de Petit et Arago pouvait leur être appliquée. Pendant nos expériences, nous avons vu dans le numéro de juin 1859 des *Comptes rendus* que M. Pichot, s'occupant de la même question, était arrivé à des résultats analogues. Nos mesures confirment donc la loi en question. Nous avons opéré sur plus de cent dissolutions, soit de différents sels, soit d'un même sel à différents degrés de concentration.

Les dissolutions étaient faites en partant d'une dissolution suffisamment concentrée. On en prenait un volume connu, 100 ou 150 centimètres cubes, auxquels on ajoutait 50, 100, 150, etc., centimètres cubes d'eau distillée, et, d'après la densité du mélange, on calculait facilement sa composition.

Du reste, pour les chlorures, les sels ammoniacaux, les acides, le dosage était fait avec des liqueurs titrées.

Les poids spécifiques des liquides étaient pris, dans les mêmes limites de température, en pesant directement, par la double pesée, 10 centimètres cubes du liquide. On plaçait sur un plateau de la balance une petite capsule en verre mince, on y versait à l'aide d'une pipette exactement jaugée 10 centimètres cubes du liquide. On établissait la tare, puis enlevant le liquide, essuyant la capsule, on rétablissait l'équilibre avec des poids marqués. En avançant la virgule d'un rang vers la gauche, on avait le poids spécifique. Ce procédé, très-exact et très-expéditif, a été indiqué par M. Mohr, dans son *Traité d'Analyse*.

Avec de l'eau distillée, nous avons trouvé, pour le poids de 10 centimètres cubes :

	10,004 gr.
	9,993 »
	10,007 »
Moyenne...	10,003 gr.

Ce qui donne 1,003 pour densité de l'eau à 15°. Remarquons que les pipettes de M. Mohr sont graduées en prenant pour volume de 1000 centimètres cubes le volume de 1000 grammes d'eau distillée, à 17°, ce qui, dans nos conditions, donnerait théoriquement pour 10 centimètres cubes un poids de 10,0032 grammes.

Nous rapporterons plus bas les résultats numériques des expériences faites sur plus de cent dissolutions, et nous terminerons par quelques observations sur la formule de Petit et Arago.

En appelant N l'indice de réfraction de la dissolution, n celui du sel solide et n' celui de l'eau, d'après M. Biot, le pouvoir réfringent $\frac{n^2 - 1}{d}$ mesurant la somme des forces

attractives d'un milieu sur la lumière, l'attraction totale du mélange sera la somme de celles exercées par les divers principes qui le composent, chaque principe agissant proportionnellement au produit de son pouvoir réfringent par sa masse.

Si donc D est la densité de la dissolution, d celle du sel solide, celle de l'eau étant 1, si p_1 est le poids de sel dissous dans 100 grammes d'eau, on aura

$$\frac{N^2 - 1}{D} = \left\{ \frac{n^2 - 1}{d} p_1 + (n'^2 - 1)\, 100 \right\} \frac{1}{100 + p_1}.$$

C'est cette formule que les mesures directes des indices faites avec notre appareil vérifient avec la plus grande exactitude, tellement que nous avons pu nous en servir, surtout avec les sels monoréfringents, pour déterminer soit N, soit D, soit p_1. Nous dirons en passant que la rapidité avec laquelle on peut mesurer l'indice, pourrait même permettre de doser un sel de nature connue dissous dans l'eau. Nous l'avons vérifié avec le sel marin.

Avec les sels doués de la double réfraction, la vérification de la formule n'est pas toujours aussi facile, parce que l'indice du sel dissous n'est pas généralement connu. Mais la valeur qui semble le mieux concorder est sinon la moyenne, au moins un nombre compris entre les deux indices ordinaire et extraordinaire. Pour plusieurs sels dont nous n'avons pas trouvé l'indice, nous l'avons calculé d'après la formule. C'est ainsi que nous avons obtenu pour indice probable :

Chlorure de potassium.....	1,4685
Azotate d'ammoniaque.....	1,6498
Sulfate d'ammoniaque.....	1,5480
Acide tartrique dissous.....	1,5390

Ce dernier nombre, qui satisfait rigoureusement à la for-

mule, est compris entre les trois indices de l'acide dans les trois sections principales de la surface d'onde.

On voit que la vérification exacte de cette formule, confirmée par nos nombreuses expériences et par les mesures annoncées par M. Pichot, permet de la regarder comme l'expression exacte de la vérité.

D'un autre côté, il est certain que l'indice de réfraction d'une substance étant, dans la théorie des ondulations, égale au rapport $\frac{v}{v'}$ des vitesses de la lumière dans les deux milieux, et ces vitesses étant exprimées en fonction de l'élasticité de l'éther et de sa densité dans chaque substance, on pourrait trouver l'indice de la dissolution d'après ceux des éléments qui la constituent. Il faudrait connaître la loi du mélange de l'éther de plusieurs substances, comme on le connaît pour les gaz.

On aurait :

Pour le sel solide..... $v = \sqrt{\frac{e}{\delta}}$

Pour l'eau..... .. .. $v' = \sqrt{\frac{e'}{\delta'}}$

Pour la dissolution .... $v'' = \sqrt{\frac{e''}{\delta''}}$

e représentant l'élasticité et δ la densité de l'éther. Soit p grammes le poids de sel dissous dans p' grammes d'eau, le tout formant 1 centimètre cube de la dissolution, dont la densité serait D. On aura

$$D = p + p'.$$

En outre $1 - \left(\frac{p}{d} + p'\right)$ mesurera la diminution de volume pendant la dissolution.

En considérant l'éther comme un fluide élastique analogue au gaz, on pourra poser

$$\delta'' = \frac{p}{d}\delta + p'\delta'.$$

En outre, puisque $n = \frac{1}{v}$, on aurait

$$\delta = en^2, \quad \delta' = e'n'^2, \quad \delta'' = e''n''^2;$$

il faudrait encore trois autres relations entre les valeurs de e et de δ, ou au moins deux, en supposant $e = 1$. Si laissant de côté le fait de la contraction pendant la dissolution, qui doit nécessairement agir sur l'élasticité de l'éther dans la dissolution, nous supposons que les valeurs de e sont les mêmes, la densité seule changeant d'une substance à une autre, on déduit des relations précédentes :

$$\text{(I)} \qquad N'^2 = \frac{p}{d}n^2 + p'n'^2.$$

Cette formule n'est pas vérifiée par les mesures directes, comme on pouvait s'y attendre. Mais comparons-la à celle que nous avons trouvée exacte :

$$\frac{N^2 - 1}{D} = \left[\frac{n^2 - 1}{d}p_1 + 100\,(n'^2 - 1)\right]\frac{1}{100 + p_1},$$

Dans cette dernière, au lieu de prendre le poids p_1 dissous dans 100 grammes d'eau, on peut introduire le poids p, car on a

$$D = p + p' \quad \text{et} \quad p_1 = \frac{100\,p}{p'}.$$

Donc

$$\text{(II)} \qquad N^2 = \frac{p}{d}n^2 + p'n'^2 - \left(\frac{p}{d} + p' - 1\right).$$

En comparant (I) et (II), on voit que

$$N'^2 - N^2 = \frac{p}{d} + p' - 1.$$

Cette différence mesure la contraction.

La formule (II) pourrait s'écrire

$$N^2 - 1 = \frac{p}{d}(n^2 - 1) + p'(n'^2 - 1),$$

elle ne renferme plus la densité de la dissolution, mais cela n'est qu'apparent, car p et p' sont les poids qui entrent dans 1 centimètre cube de la dissolution.

Si l'on connaissait comment varie D avec le poids p_1 de sel dissous dans 100 grammes d'eau, on pourrait déterminer la valeur de N, correspondant à un poids donné de sel. Mais la relation entre D et p_1 ne peut être exprimée simplement. MM. A. Michel et Krafft avaient avancé qu'à 15° la densité d'une dissolution est proportionnelle à la quantité de sel dissous. Ce résultat, consigné dans les *Annales de Physique et de Chimie*, t. XLI, s'est trouvé en désaccord avec les nombreuses densités que nous avons prises et les dosages que nous avons faits; transporté dans la formule de l'indice, celle-ci n'a plus donné de résultats exacts, et comme cependant, à l'aide de la densité prise directement, elle est rigoureusement vérifiée par nos mesures, nous n'avions pas hésité à regarder la loi de MM. Krafft et Michel comme n'étant pas vraie rigoureusement. Nous avons en effet trouvé un Mémoire de M. Kremer dans lequel il prouve que, dans la dissolution, il y a un maximum de contraction, et que par conséquent la loi de la proportionnalité est inexacte.

En cherchant à représenter l'indice en fonction du poids P de sel dissous dans 100 d'eau, par une formule de la

forme

$$N = A + B.P + CP^2,$$

dans laquelle A sera l'indice 1,334 de l'eau, on trouve pour C un nombre négatif très-petit. Pour seize sels divers, sa plus grande valeur a été 0,00003495, correspondant au nitrate de plomb. La valeur de B est comprise entre 0,000738 (sulfate de soude) et 0,0020755 (sulfate d'ammoniaque). D'où il résulte que l'excès de l'indice d'une dissolution saline sur celui de l'eau est sensiblement proportionnel au poids de sel dissous dans 100 parties d'eau.

SELS DISSOUS.	DENSITÉ de la dissolution	POIDS de sel pour 100 gr. d'eau.	INDICE DE LA DISSOLUTION Trouvé.	INDICE DE LA DISSOLUTION Calculé.	DIFFÉRENCE.	INDICE du sel solide et densité du sel solide.
Chlorure de sodium	1,2045	34,62	1,3790	1,3752	0,0038	$n = 1,550$
	1,1470	23,24	1,3662	1,3641	0,0021	$d = 2,24$
	1,1059	15,92	1,3594	1,3560	0,0034	
	1,0242	3,46	1,3406	1,3396	0,0010	
Chlorure de baryum	1,1830	22,9	1,3680	1,3740	0,006	$n = 1,646$
	1,0885	11,23	1,3480	1,3500	0,002	$d = 2,664$
	1,0621	7,42	1,3440	1,3470	0,003	
Chlorhydrate d'ammoniaque	1,0525	24,84	1,3700	1,3660	0,004	$n = 1,625$
	1,0321	14,09	1,3550	1,3030	0,002	$d = 1,5$
	1,0277	7,96	1,3480	1,3510	0,003	
	1,0124	4,35	1,3380	1,3420	0,003	
Azotate de potasse	1,152	29,00	1,3570	1,3540	0,003	$n = 1,41$
	1,078	12,64	1,3470	1,3450	0,002	$d = 1,84$
	1,053	8,33	1,3410	1,3420	0,001	
Azotate de soude	1,2902	60,00	1,3856	1,3761	0,0095	$n = 1,481$
	1,2035	34,40	1,3727	1,3646	0,0081	$d = 2,256$
	1,1110	17,20	1,3561	1,3513	0,0048	
Azotate de chaux	1,339	64,50	1,3992	1,3970	0,0022	$n = 1,415$
	1,235	47,70	1,3821	1,3770	0,0051	$d = 1,621$
	10159	29,04	1,3693	1,3640	0,0053	
	10108	13,64	1,3583	1,3570	0,0013	
Azotate de plomb	1,264	30,7	1,3735	1,3745	0,0010	$n = 1,758$
	1,109	12,02	1,3508	1,3510	0,0002	$d = 4,581$
	1,056	5,78	1,3457	1,3440	0,0017	
Sulfate de potasse	1,0698	8,7	1,3457	1,3450	0,0007	$n = 1,509$
	1,0513	6,5	1,3436	1,3420	0,0016	$d = 2,623$
	1,0390	4,3	1,3386	1,3405	0,0019	
	1,0195	2,1	1,3360	1,3370	0,0010	
Sulfate de soude	1,1065	35,6	1,3583	1,3570	0,0013	$n = 1,440$
	1,0760	17,7	1,3513	1,3510	0,0003	$d = 1,520$
	1,0509	15,5	1,3451	1,3440	0,0011	
	1,0268	7,4	1,3406	1,3390	0,0016	
Sulfate de magnésie	1,1935	38,5	1,3739	1,3740	0,0001	$n = 1,465$
	1,1350	25,5	1,3640	1,3624	0,0016	$d = 1,751$
	1,0916	16,12	1,3551	1,3523	0,0028	
Sulfate de zinc	1,1770	42,71	1,3680	1,3662	0,0018	$n = 1,517$
	1,1185	26,57	1,3574	1,3563	0,0011	$d = 2,036$
	1,0810	16,92	1,3508	1,3492	0,0016	
Acide tartrique	1,1615	45,7	1,3809	1,3809	0,0000	$n = 1,539$
	1,1076	28,2	1,3626	1,3652	0,0026	$d = 1,750$
	1,0570	12,4	1,3502	1,8510	0,0008	
	1,0380	8,06	1,3457	1,3450	0,0007	

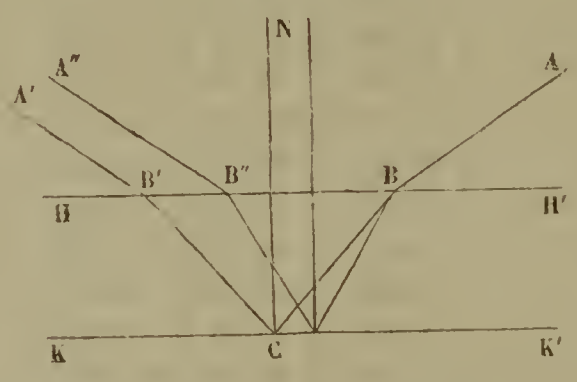
Nous ne rapportons pas les résultats fournis par les autres sels, pour lesquels nous avons fait les mêmes mesures, parce que des données suffisantes ont manqué pour appliquer la formule.

Ajoutons en terminant que la constitution même des liquides nous fournirait encore d'autres moyens simples de mesurer les indices de réfraction. Nous n'avons pas encore fait construire d'appareil, mais les essais faits avec ce dont nous pouvions disposer ont assez bien réussi pour nous convaincre qu'on pourrait appliquer ces méthodes avec succès.

L'une est fondée sur le fait suivant.

Si un rayon lumineux AB (*fig.* 4), après s'être réfracté

Fig. 4.



suivant BC, rencontre une surface polie en C, il se réfléchit suivant CB′ et sort du milieu réfringent dans la direction B′A′, faisant de chaque côté de la normale CN des angles égaux.

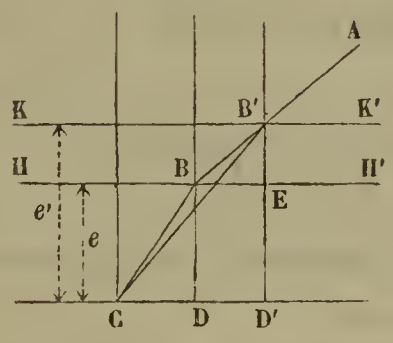
Si l'indice de la substance réfringente change, le rayon émergent B′A′, pour une même épaisseur du milieu, prendra une autre direction telle que B″A″. Mais on peut changer l'épaisseur de façon que le nouveau rayon B″A″ coïncide avec le premier.

Or, on peut changer cette épaisseur de deux façons, soit en laissant le niveau HH′ constant, et en abaissant ou soulevant le miroir KK′, soit en ne touchant pas au miroir, et en ajoutant ou en enlevant du liquide.

Calculons dans ces deux cas la relation qui lie les indices de réfraction de deux liquides.

Supposons que l'on change le niveau. Soient HH′ (*fig.* 5)

Fig. 5.



celui de l'eau, correspondant à une épaisseur $BD = e$, et KK′ celui d'un liquide pour lequel il faudrait une épaisseur $B'D' = e'$, afin de remplir la condition exigée. Appelons i l'angle commun d'incidence, r et r' les angles de réfraction, n et n' les indices. Nous avons

$$CD = e.\tang r, \quad CD' = e'.\tang r'.$$

Il faudra que l'on ait

$$BE = EB'.\tang r' \quad \text{ou} \quad CD' - CD = (e' - e).\tang i,$$

ou

$$e'.\tang r' - e.\tang r = (e' - e).\tang i,$$

$$e' \frac{\sin r'}{\sqrt{1 - \sin^2 r'}} - e \frac{\sin r}{\sqrt{1 - \sin^2 r}} = (e' - e) \frac{\sin i}{\sqrt{1 - \sin^2 i}}.$$

De plus

$$\sin r = \frac{\sin i}{n}, \quad \sin r' = \frac{\sin i}{n'}.$$

Dès lors, nous aurons

$$e' \frac{\sin i}{\sqrt{n'^2 - \sin^2 i}} - e \frac{\sin i}{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}} = (e' - e) \frac{\sin i}{\sqrt{1 - \sin^2 i}}.$$

Nous pouvons choisir l'angle i; opérons sous un angle de 45°,

$$\sin i = \frac{1}{2}\sqrt{2},$$

et l'équation précédente devient

$$\frac{e'}{\sqrt{2n'^2 - 1}} - \frac{e}{\sqrt{2n^2 - 1}} = e' - e.$$

En prenant pour terme de comparaison l'eau, dont l'indice n est 1,334, on a

$$\sqrt{2n^2 - 1} = 1,5997,$$

et la formule devient

$$\frac{e'}{\sqrt{2n'^2 - 1}} - \frac{e}{1,5997} = e' - e.$$

D'où l'on déduit

$$\sqrt{2n'^2 - 1} = \frac{2,688\,e'}{2,688\,e' - e}.$$

L'épaisseur e' est d'autant plus faible, que n' est plus grand.

En faisant le calcul pour deux cas extrêmes, et prenant pour point de départ une couche d'eau de 10^{mm} ($= e$), on trouve que

Pour	$n = 1,339$	$e' = 9,913$ millim.
»	$n = 1,500$	$e' = 8,052$ »

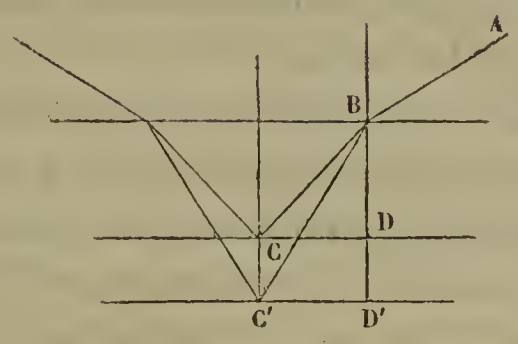
Ainsi, pour une différence 0,161 dans l'indice, l'épaisseur varierait de 1,95 millimètre ou $\frac{39}{20}$ de millimètre.

Prenons le second cas, où l'on maintiendrait le niveau du liquide constant, en faisant changer seulement le miroir

inférieur, on aura

$$CD = e.\tang r \quad \text{et} \quad C'D' = e'.\tang r,$$

Fig. 6.



et pour remplir la condition exigée, il faudra poser

$$e.\tang r = e'.\tang r',$$

d'où l'on déduit facilement

$$\frac{e}{\sqrt{2n^2 - 1}} = \frac{e'}{\sqrt{2n'^2 - 1}}.$$

Prenons encore une incidence de 45°, une épaisseur de 10 millimètres pour l'eau, on aura

$$\frac{e}{\sqrt{2n^2 - 1}} = \frac{10}{1,5997},$$

d'où

$$\sqrt{2n^2 - 1} = 0,15997.e,$$

ou

$$n^2 = 0,0127952\, e^2 + \frac{1}{2}.$$

Ici, pour $n = 1,500$, e serait de 11,69 millimètres; ce qui, pour 0,161 de différence dans l'indice, correspond à 1,7 millimètre, ou $\frac{34}{20}$ de millimètre.

Pour l'application de ce procédé, on prendra pour miroir réflecteur la surface métallique du mercure, qu'on versera

dans le fond du vase, et le miroir sera parfaitement horizontal. Quant à la mesure de l'épaisseur, la seconde méthode sera plus commode que la première; car on pourra facilement déterminer la quantité dont on aura baissé le niveau du mercure, en employant une cuvette à fond mobile comme dans le baromètre de Fortin.

Un autre procédé applicable aux liquides serait fondé sur la réciprocité de marche de la lumière. En recevant sur un miroir placé dans le liquide le rayon réfracté, on sait que, lorsque celui-ci tombe normalement sur le miroir, il sort du liquide dans la direction du rayon incident. Une disposition fort simple permettant de mesurer l'angle du miroir avec l'horizon, donnera l'angle de réfraction correspondant à l'incidence connue. Un essai tenté avec une lame de plaqué d'argent et de l'eau a fait voir qu'on pouvait parfaitement amener en coïncidence l'image d'un point lumineux produit par réflexion et le point lui-même.

DEUXIÈME MÉMOIRE SUR LES LOIS DE LA PROPAGATION DE L'ELECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS MÉDIOCRES (*);

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

LOIS RELATIVES A LA PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS L'ÉTAT VARIABLE DES TENSIONS.

57. De toutes les questions qui se rapportent à la propagation de l'électricité dans l'état variable des tensions, l'une des plus simples que l'on puisse poser est celle-ci :

(*) Le premier Mémoire a été inséré dans le numéro de mai 1860. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 5.)

un conducteur cylindrique et homogène de dimensions données étant mis en communication d'une part avec le sol et de l'autre avec une source d'électricité constante dont la tension est connue, déterminer le temps qui s'écoulera depuis l'instant où les communications auront été établies jusqu'au moment où la tension d'un point donné du conducteur prendra une valeur déterminée ; je me suis proposé de résoudre cette question en me bornant à envisager le cas où la section du conducteur cylindrique est très-petite par rapport à sa longueur; pour abréger le langage, j'appellerai *durée de propagation* l'intervalle de temps que je viens de définir.

58. Le problème proposé peut être subdivisé en deux autres. En effet, la tension que doit atteindre le point du conducteur dont on s'occupe peut être indiquée de deux manières différentes : on peut donner sa valeur absolue (mesurée par une déviation de l'électroscope); on peut aussi se borner à dire que la tension du point considéré doit être une fraction déterminée de la *tension limite* qui convient au même point dans l'état permanent. Or, suivant que l'on emploie l'un ou l'autre de ces modes de définition, les lois de la propagation diffèrent, dans certains cas au moins. Il y a donc lieu à distinguer deux sortes de *durées de propagation :* la *durée de propagation absolue,* qui est le temps nécessaire pour obtenir en un point donné du conducteur une tension dont la valeur absolue est donnée, et la *durée de propagation relative,* qui est le temps nécessaire pour obtenir en un point donné une fraction donnée de la *tension limite* qui convient au même point.

59. On peut demander encore, et c'est une question que l'on a souvent posée, quel est le temps nécessaire pour obtenir l'état permanent, ou, en d'autres termes, quelle est la *durée de l'état variable ;* mais il est aisé de reconnaître que ce problème se confond avec l'un de ceux qui se trouvent formulés dans le numéro précédent. En effet, on ne peut

pas demander quel est le temps nécessaire pour atteindre *d'une manière rigoureuse* l'état permanent, ce temps serait toujours infini. Ce que l'on demande donc, c'est le temps nécessaire pour obtenir des tensions qui ne s'écartent pas *sensiblement* des tensions limites; mais il est clair que le problème posé dans ces termes vagues ne peut pas être résolu. Il faut dire avant tout ce que l'on entend par le mot *sensiblement*. Lorsque la tension du point milieu, par exemple, est égale aux 0,999 de la tension limite, l'état permanent est *sensiblement* établi; mais il est encore *sensiblement* établi quand la tension du même point milieu est seulement égale aux 0,99 de la tension limite : or la durée de propagation est extrêmement différente suivant que l'on veut obtenir ou les 0,99 ou les 0,999 de la tension limite; la détermination de la *durée de l'état variable* n'est donc un problème défini qu'autant que l'on indique le degré d'approximation que l'on veut obtenir, et alors ce problème ne diffère plus de celui que j'ai appelé détermination de la *durée de propagation relative*.

60. Jusqu'à présent j'ai supposé que le conducteur communiquait d'une part avec la source constante d'électricité, de l'autre avec le sol; lorsque cette dernière communication est supprimée et que par conséquent l'électricité se propage dans un conducteur isolé, l'expérience prouve que toutes les relations établies pour le cas d'un conducteur communiquant avec le sol subsistent sans modification. Les expériences dont je rendrai compte dans le cours de ce Mémoire ont été exécutées tantôt sur des conducteurs isolés, tantôt sur des conducteurs mis en communication avec le sol par l'une de leurs extrémités.

61. La durée de propagation (absolue ou relative) ne peut dépendre que des cinq données suivantes : 1° de la conductibilité; 2° de la longueur du conducteur; 3° de la grandeur de la section; 4° du *coefficient de charge*; 5° enfin de la tension de la source.

J'appelle *coefficient de charge* (voir la *Théorie* d'Ohm, traduction française, note A, page 176) la quantité d'électricité qui constituerait dans l'état statique la charge du conducteur considéré, si ce conducteur avait pour longueur l'unité de longueur, s'il était isolé, et s'il était mis en communication par l'une de ses extrémités avec une source dont la tension fût égale à l'unité de tension. Ce coefficient de charge dépend exclusivement de la grandeur et de la forme de la section, et l'on peut toujours, en principe du moins, le déterminer au moyen de la théorie établie par Poisson. Mais cette détermination comporte, dans certains cas au moins, de grandes difficultés d'analyse, et en conséquence il me paraît commode de considérer la quantité que je viens de définir sous le nom de *coefficient de charge*, comme un élément à part, qui devra dans chaque cas particulier être déterminé par expérience; de cette manière on arrive, comme nous le verrons, à exprimer par une formule très-simple les lois de la propagation.

Je vais étudier successivement l'influence des cinq éléments que j'ai énumérés tout à l'heure. Je consacrerai un paragraphe spécial à chacun d'eux; puis, dans un sixième et dernier paragraphe, je résumerai les résultats obtenus et je comparerai la formule qui les représente à la formule d'Ohm.

Dans les quatre premiers paragraphes je m'occuperai uniquement de la *durée de propagation absolue*, parce que les relations qui lient cette durée absolue à la conductibilité, à la longueur du conducteur, à la grandeur de la section et au coefficient de charge, s'appliquent sans modification à la *durée de propagation relative*. Dans le cinquième paragraphe au contraire je ne considérerai que la *durée de propagation relative*, parce que la relation qui existe entre la *durée de propagation absolue* et la tension de la source n'a pas d'expression simple.

§ Ier. — Loi relative à la conductibilité.

62. *Lorsque les dimensions du conducteur sont supposées constantes et que la tension de la source est invariable, la durée de propagation varie en raison inverse de la conductibilité.*

Cette loi, que nous démontrerons tout à l'heure par des expériences directes, peut être regardée comme une conséquence du principe qui régit la propagation dans l'état permanent des tensions.

63. Lorsque l'état permanent est établi dans un conducteur qui communique d'une part avec le sol et de l'autre avec une source constante, la tension décroît d'une manière uniforme dans toute l'étendue du conducteur, depuis la tension de la source jusqu'à zéro, toutes les sections du conducteur sont traversées dans le même temps par des flux égaux, et la grandeur du flux propagé est proportionnelle à $\frac{ak\omega}{l}$, en représentant par a la tension de la source, par l la longueur du conducteur, par ω sa section, et par k sa conductibilité. Tel est le résultat général des expériences exposées dans mon premier Mémoire. Maintenant considérons deux tranches contiguës m', m'' et désignons par u', u'' leurs tensions respectives ; si nous supposons toujours que l'origine des coordonnées soit placée à l'extrémité du conducteur qui communique avec le sol, et si nous appelons x', x'' les abscisses correspondant aux tranches m', m'', il est clair qu'en raison du décroissement uniforme de la tension, nous aurons

$$\frac{u'' - u'}{x'' - x'} = \frac{a}{l}.$$

On peut donc dire que dans l'état permanent le flux échangé entre deux tranches contiguës pendant un temps

déterminé quelconque, est proportionnel à $k\omega \frac{\Delta u}{\Delta x}$; mais il est bien évident que la grandeur du flux transmis par une tranche à la tranche voisine ne peut jamais dépendre que des tensions respectives des tranches, de leur nature, de leurs dimensions et de leur distance : on ne peut donc pas douter que le principe qui vient d'être énoncé ne doive être étendu à l'état variable lorsque, au lieu de considérer le flux transmis dans un temps fini plus ou moins long, on se borne à considérer le flux propagé dans l'élément du temps. En partant de ce principe, il est facile d'établir la loi énoncée au commencement de ce paragraphe.

64. Considérons en effet deux conducteurs A et B de mêmes dimensions, mais de natures différentes, et, pour fixer le langage, supposons que la conductibilité de B soit double de la conductibilité de A; convenons en outre de désigner par m_1, m'_1, m''_1, trois tranches successives prises dans le conducteur A, et par m_2, m'_2, m''_2, trois tranches occupant respectivement les mêmes positions dans le conducteur B. Si nous imaginons qu'au bout d'un certain temps t la distribution des tensions soit la même dans les deux conducteurs, la quantité d'électricité que la tranche m'_2 recevra de la tranche voisine m_2, dans l'élément du temps Δt, sera double de la quantité d'électricité qui passera de la tranche m_1 à la tranche m'_1; de même la quantité d'électricité cédée par la tranche m'_2 à la tranche m''_2 sera deux fois plus grande que la quantité cédée par la tranche m'_1 à la tranche m''_1 : donc l'accroissement de tension de la tranche m'_2 dans l'élément du temps sera deux fois plus grand que l'accroissement de tension de la tranche m'_1; en d'autres termes, la tranche m'_1 ne possédera qu'au bout de deux instants écoulés la tension que la tranche m'_2 atteindra en un seul instant. Comme les raisonnements qui précèdent peuvent s'appliquer à toutes les sections des deux conducteurs et à tous les instants qui se succèdent, il en résulte

que la distribution des tensions établie au bout du temps $t + 2\theta$ dans le conducteur A sera exactement la même que celle qui appartiendra au conducteur B au bout du temps $t + \theta$, θ étant un intervalle de temps fini quelconque. On démontrerait de la même manière que la distribution des tensions établie dans le conducteur A au bout du temps $t - 2\theta$ est encore égale à celle qui appartient au conducteur B au bout du temps $t - \theta$. Donc si la tension est nulle pour le conducteur A au bout du temps $t - 2\theta$, elle est également nulle pour le conducteur B au bout du temps $t - \theta$; mais dans ce cas θ et 2θ représentent précisément l'intervalle de temps que j'ai appelé *durée de propagation absolue*. Donc en définitive les durées de propagation absolues sont en raison inverse des conductibilités.

65. Il en est évidemment de même des durées de propagation relatives; car les tensions limites des points qui occupent les mêmes positions dans les conducteurs A et B étant égales entre elles, il est clair que si les tensions de ces mêmes points ont à des instants donnés la même valeur *absolue*, elles ont aussi la même valeur *relative*. On peut donc dire que la *durée de l'état variable* est en raison inverse de la conductibilité, quand on attache aux mots *durée de l'état variable* le sens précis que j'ai indiqué dans le n° 59.

66. Je vais décrire maintenant la méthode que j'ai suivie pour déterminer expérimentalement l'influence de la conductibilité sur la durée de la propagation. On ne peut employer pour cette détermination ni des fils de coton, ni des rubans de soie, parce que de tels conducteurs manquent d'homogénéité, et qu'il serait impossible d'obtenir leur véritable section. Pour les recherches relatives à la conductibilité, je n'ai opéré que sur des colonnes d'huile. Ces colonnes ont été renfermées dans les petites auges de gomme laque que j'ai décrites dans mon premier Mémoire, n° 50. Le procédé d'observation est extrêmement simple : je

prends successivement deux colonnes d'huile de mêmes dimensions et de natures différentes; je détermine leurs résistances par la méthode des durées d'écoulement, puis je cherche combien il faut de temps pour que chacune de ces colonnes transmette une tension déterminée, quand la tension de la source conserve une valeur constante. Voici les résultats d'une série d'expériences dans lesquelles j'ai comparé de l'huile d'olive pure à un mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette.

	DURÉES DE PROPAGATION EN SECONDES.		DURÉES D'ÉCOULEMENT EN SECONDES.	
	Huile d'olive pure.	Huile mélangée	Huile d'olive pure.	Huile mélangée
1re expérience. .	86	25	72	21
2e expérience....	91	26	72	21
3e expérience....	90	26	70	21
Moyenne...	89	25,6	71,3	21

Les résultats qui précèdent ayant été obtenus dans des circonstances où l'action de l'air sur les appareils pouvait être négligée, les durées d'écoulement peuvent être considérées comme donnant la mesure des résistances. Par conséquent on devrait avoir, d'après la loi de proportionnalité que le raisonnement indique,

$$71,3 : 21 :: 89 : x = 26,2;$$

au lieu de 26,2, l'expérience a donné 25,6 : la différence entre ces deux nombres est environ le $\frac{1}{42}$ de leur valeur moyenne. L'accord entre la théorie et l'expérience est aussi

parfait qu'il peut l'être eu égard aux erreurs que comporte le procédé d'observation.

Les durées d'écoulement ont été déterminées de la manière que j'ai indiquée dans mon premier Mémoire, n° 4; la tension de l'électroscope à cadran qui constitue la source d'électricité, a varié dans toutes les expériences de 20 à 17°.

Pour obtenir les durées de propagation, voici la marche que je suis : la colonne d'huile étant à l'état neutre, je mets ses deux bases en communication l'une avec un électroscope à décharges, et l'autre avec le grand électroscope à cadran, qui constitue ma source constante d'électricité, et je compte le temps qui s'écoule depuis le moment où les communications sont établies, jusqu'à l'instant où se produit la première décharge de l'électroscope d'aval; c'est cet intervalle de temps que je prends pour la *durée de propagation*.

67. Les expériences rapportées plus haut ont été exécutées, comme je l'ai dit, dans des circonstances telles, que l'action de l'air pouvait être regardée comme nulle; quand cette condition n'est pas remplie, il est aisé d'apercevoir que la relation entre la conductibilité et la durée de propagation se trouve modifiée. En effet, considérons deux conducteurs de mêmes dimensions dont les conductibilités soient entre elles comme 1 : 2; désignons par A et B deux tranches placées de la même manière dans l'un et l'autre conducteur, et supposons d'abord que l'action de l'air puisse être négligée : la tension de A au bout du temps $2t$ sera précisément égale à la tension que la tranche B acquiert au bout du temps t. Or, pour que cette égalité subsistât quand on fait intervenir l'action de l'air, il faudrait que la tranche A perdît dans le temps $2t$ la même quantité d'électricité que la tranche B perd dans le temps t : il n'en est pas ainsi. Les tensions moyennes des deux tranches étant égales, la tranche A perd dans le temps $2t$ deux fois plus d'électricité que la tranche B n'en perd dans le temps t;

la tension de la tranche A au bout du temps $2t$ ne saurait donc plus être égale à la tension qui appartient à la tranche B au bout du temps t; la durée de propagation n'est plus en raison inverse de la conductibilité.

68. Maintenant il est nécessaire d'examiner si la présence de l'électroscope que l'on emploie pour constater la tension transmise en un point donné du fil conducteur, peut exercer quelque influence sur le résultat obtenu. Les lois qui régissent la propagation de l'électricité dans l'état permanent ne peuvent évidemment pas être altérées par la présence des électroscopes que l'on met en communication avec le circuit; mais on ne peut pas en dire autant des lois qui se rapportent à l'état variable. Une comparaison rendra cette distinction très-facile à saisir : si l'on imagine que dans le voisinage d'une rivière, dont nous supposerons le cours parfaitement constant, on vienne à creuser un bassin d'une dimension quelconque, et qu'on mette ce réservoir en communication avec le courant, il est bien clair que rien ne sera changé dans le régime de la rivière, quand une fois le bassin sera complétement rempli; mais jusque-là la pente et le débit du cours d'eau seront modifiés, et d'autant plus notablement, que le réservoir sera plus vaste. Les électroscopes employés pour constater la tension de l'électricité sont évidemment des réservoirs, qui jouent un rôle analogue à celui du bassin dont je viens de parler.

69. Pour reconnaître expérimentalement si les diverses lois que je suis parvenu à constater dans l'état variable des tensions sont indépendantes ou non de la présence des électroscopes dont j'ai été obligé de me servir dans le cours des expériences, j'ai eu recours à un moyen très-simple qui consiste à employer successivement des électroscopes de dimensions différentes. Quand une loi donnée subsiste, quelle que soit la grandeur des électroscopes dont on fait usage, il est clair qu'elle serait encore vraie dans le cas où

l'on n'adjoindrait pas d'électroscope du tout au circuit. C'est ainsi que les choses se passent pour la loi dont nous nous occupons en ce moment; j'ai fait varier du simple au double la grandeur de l'électroscope employé dans l'expérience du n° 66, et j'ai trouvé que la durée de propagation restait toujours inversement proportionnelle à la conductibilité. On peut donc dire que cette loi est vraie pour deux circuits cylindriques homogènes qui ne sont mis en communication avec aucun réservoir, et qu'elle subsiste encore pour des circuits auxquels on adjoint des réservoirs de formes et de dimensions quelconques, pourvu que ces réservoirs soient égaux deux à deux, et mis en communication avec les points correspondants des deux circuits. Plus loin j'exposerai d'autres lois qui ne sont pas également vraies dans l'un et l'autre de ces deux cas.

70. On peut s'assurer d'ailleurs, par le raisonnement du n° 64, que la présence des électroscopes dont on se sert pour constater la tension n'altère pas la relation de proportionnalité. En effet, si, conservant les notations du n° 64, nous supposons que les tranches m'_1 et m'_2 soient mises respectivement en communication avec des réservoirs égaux de dimensions quelconques, il est bien clair que la quantité d'électricité acquise et conservée dans l'élément du temps par la tranche m'_2 sera toujours double de la quantité acquise et conservée par la tranche m'_1, et puisque ces quantités se répartissent sur des surfaces de même étendue, l'accroissement de tension de la tranche m'_2 dans l'élément du temps sera toujours deux fois plus grand que l'accroissement de tension de la tranche m'_1; par conséquent il faudra toujours que deux instants s'écoulent pour que la tranche m'_1 arrive à posséder la tension que la tranche m' acquiert en un seul instant.

§ II. — Loi relative a la longueur du conducteur.

71. *Quand la conductibilité et la section sont invariables, ainsi que la tension de la source, la durée de propagation est directement proportionnelle au carré de la longueur du conducteur.*

Cette loi peut être établie à priori par le mode de raisonnement dont j'ai fait usage dans le précédent paragraphe, n° 64. Considérons deux conducteurs A et B de même nature et de même section, et supposons que la longueur de B soit double de la longueur de A; admettons en outre que les deux conducteurs aient été divisés en un nombre égal de tranches, et désignons par m_1, m'_1, m''_1, trois tranches consécutives appartenant au conducteur A, par m_2, m'_2, m''_2, trois tranches consécutives occupant les mêmes positions dans le conducteur B. Supposons qu'au bout du temps t, la distribution des tensions soit la même dans les deux conducteurs, c'est-à-dire que les tranches de même rang m_1 et m_2, m'_1 et m'_2, m''_1 et m''_2 possèdent des tensions égales deux à deux. Comme les éléments cylindriques m_2, m'_2, m''_2, sont deux fois plus longs que les éléments m_1, m'_1, m''_2, les flux d'électricité transmis de m_2 à m'_2, et de m'_2 à m''_2 dans l'élément du temps, seront deux fois plus petits que ceux qui seront transmis dans le même intervalle de temps de m_1 à m'_1, et de m'_1 à m''_1; les chemins parcourus étant deux fois plus grands pour le premier système que pour le second. D'une autre part, la surface des éléments m_2, m'_2, m''_2, étant deux fois plus grande que celle des éléments m_1, m'_1, m''_1, il faut, pour obtenir de part et d'autre un égal accroissement de tension, communiquer aux premiers éléments une quantité absolue d'électricité double de celle que l'on communique aux seconds. L'accroissement de tension qui se produit en m'_2 dans l'élément du temps est donc en définitive quatre fois plus petit que celui qui se

produit en m'_1. Donc il faut que quatre instants s'écoulent pour que la tranche m'_2 parvienne à la tension que la tranche m'_1 acquiert en un seul instant. Le même raisonnement pouvant s'étendre à tous les instants et à toutes les tranches, on en conclut, en raisonnant comme dans le n° 64, que la durée de propagation correspondant au conducteur B est quatre fois plus grande que celle qui correspond au conducteur A, et plus généralement que la durée de propagation est proportionnelle au carré de la longueur. Cette loi s'applique aussi bien à la *durée de propagation relative* qu'à la *durée de propagation absolue,* n° 65.

72. Pour la vérifier, je me suis exclusivement servi de fils de coton; le procédé d'expérimentation que j'ai employé est extrêmement simple, il consiste à prendre deux fils de même grosseur et de longueurs différentes, à les mettre successivement en communication par l'une de leurs extrémités avec une source constante d'électricité et à déterminer pour chacun des fils *la durée de la propagation,* c'est-à-dire le temps nécessaire pour que des points semblablement placés sur l'un et l'autre fil (les points milieux par exemple) acquièrent une tension déterminée.

Les extrémités des fils qui ne sont pas en rapport avec la source peuvent être indifféremment isolées ou mises en communication avec le sol; avec l'une comme avec l'autre disposition la durée de la propagation est toujours proportionnelle au carré de la longueur. Mais dans tous les cas il est nécessaire pour constater cette loi de se mettre en garde contre un certain nombre de causes perturbatrices, que je vais signaler, avant de faire connaître les résultats numériques de mes expériences.

73. D'abord il est aisé de démontrer que si la loi énoncée est vraie dans le cas où l'action de l'air peut être regardée comme nulle, elle ne peut plus subsister quand l'action de l'air cesse d'être négligeable. Reportons-nous, en effet, au raisonnement exposé dans le n° 71, il en résulte

que la tranche m'_2 possède au bout de quatre instants la tension que la tranche m'_1 acquiert dans un instant unique, quand on suppose que l'action de l'air est nulle. Mais la tension moyenne de l'élément m'_2 pendant les quatre instants qu'il met à acquérir un accroissement de tension donné est égale à la tension moyenne de l'élément m'_1 pendant l'instant unique qui lui suffit pour prendre le même accroissement; il en résulte que si l'action de l'air n'est pas négligeable, la diminution de tension résultant de cette action sera quatre fois plus grande pour l'élément m'_2 que pour l'élément m'_1 ; par conséquent la tension définitive de l'élément m'_2 au bout de quatre instants sera plus petite que la tension de l'élément m'_1 au bout d'un seul instant; en d'autres termes, il faudra plus de quatre instants pour que l'élément m'_2 acquière la tension que l'élément m'_1 possède au bout d'un instant unique. *La durée de la propagation absolue croît plus vite que le carré de la longueur quand l'action de l'air n'est pas négligeable.* Il faut en conséquence s'arranger pour que cette action puisse être considérée comme nulle, quand on veut constater que la durée de la propagation est proportionnelle au carré de la longueur. Il suffit pour cela d'employer les moyens que j'ai indiqués dans mon premier Mémoire, n°s 11-14.

74. La loi qui fait l'objet du paragraphe précédent n'est pas altérée, comme nous l'avons vu, par la présence des électroscopes dont on est obligé de faire usage dans le cours des expériences; il n'en est plus ainsi de la loi des carrés : pour que cette loi subsiste, il faut que les électroscopes dont on se sert pour constater la tension, aient des dimensions assez petites pour qu'il soit permis de regarder comme nulles les quantités d'électricité qu'ils enlèvent au circuit, ou bien encore qu'il existe entre leurs surfaces un rapport de grandeur déterminé. La méthode de raisonnement du n° 71 permet de reconnaître qu'il est indispensable de remplir l'une ou l'autre de ces deux conditions.

En effet, supposons que les tranches m'_2, m'_1 soient mises en rapport avec des réservoirs égaux, et admettons que la surface commune de ces réservoirs soit égale à n fois la surface de l'élément m'_2, et, par conséquent, à $2n$ fois la surface de l'élément m'_1. Nous avons vu que, quand il n'y a pas de réservoir adjoint, la tension de la tranche m'_2, au bout de quatre instants, est précisément égale à la tension de la tranche m'_1 au bout d'un seul instant. Si nous supposons que ces deux tranches soient mises en communication avec les réservoirs égaux dont nous venons de parler, la tension de la tranche m'_2 sera réduite dans le rapport de 1 à $n+1$, celle de la tranche m'_1 le sera dans le rapport de 1 à $2n+1$, et puisque ces tensions étaient égales avant l'adjonction des réservoirs, la tension de la tranche m'_2 se trouvera en définitive plus grande au bout de quatre instants écoulés que celle de la tranche m'_1 au bout d'un seul instant; en d'autres termes, il faudra moins de quatre instants pour que la tranche m'_2 parvienne à la tension que la tranche m'_1 acquiert en un seul instant. Quand des réservoirs égaux sont mis en communication avec deux points semblablement placés dans les deux circuits, la durée de la propagation absolue croît moins vite que le carré de la longueur. La perturbation qui résulte de la présence des électroscopes est, comme on le voit, en sens inverse de celle qui provient de l'action de l'air ambiant.

Il est évident, d'ailleurs, d'après le raisonnement qui précède, que si les surfaces des réservoirs adjoints aux deux circuits considérés sont entre elles dans le même rapport que les longueurs de ces circuits, la durée de la propagation redevient proportionnelle au carré de la longueur.

75. Dans quelques-unes des expériences dont j'indiquerai tout à l'heure les résultats, j'ai fait usage d'électroscopes extrêmement petits; les feuilles d'or n'avaient guère que 1 millimètre de largeur, et leur longueur était de 15 millimètres au plus. Mais dans la plupart des cas j'ai trouvé plus

commode d'employer des électroscopes qui avaient les dimensions ordinaires, et alors j'ai réglé la grandeur de leurs surfaces d'après le principe qui vient d'être posé; quand, par exemple, j'ai voulu déterminer les durées de propagation correspondant à deux fils de coton dont les longueurs étaient entre elles comme 1 est à 2, j'ai pris, pour constater la tension du fil de longueur 1, un électroscope dont la capacité était 1, et pour constater la tension du fil de longueur 2, un électroscope dont la capacité était 2.

76. Pour obtenir deux électroscopes à décharges qui aient entre eux des rapports de grandeur déterminée, j'emploie un procédé de tâtonnement très-simple, que je vais indiquer. Supposons toujours, pour fixer le langage, que les capacités des deux instruments doivent être entre elles comme 1 est à 2. Je prends deux fils de coton de même longueur, et aussi parfaitement identiques que possible, et je me sers d'abord de l'un des deux seulement pour mettre en communication l'électroscope dont la décharge doit être prise pour unité avec l'électroscope à cadran qui constitue la source; ce dernier instrument étant chargé et maintenu à une tension constante, un courant s'établit dans le fil de coton, et quand le flux est arrivé à l'état permanent, je compte les décharges qui se produisent dans un temps déterminé, cinq minutes par exemple. Cela fait, je substitue à l'électroscope à décharges de l'expérience précédente le second électroscope qui doit avoir une capacité double, et pour mettre ce nouvel instrument en communication avec la source, c'est-à-dire avec l'électroscope à cadran, j'emploie en même temps les deux fils de coton disposés parallèlement. La tension de la source étant la même que dans la première expérience, et le conducteur ayant même longueur et section double, il résulte de ce qui a été dit dans mon premier Mémoire que la quantité d'électricité transmise dans un temps donné doit être double aussi; par conséquent on devra obtenir, dans le même temps, le

même nombre de décharges que l'on a obtenu dans la première expérience, si chacune des décharges du nouvel électroscope d'aval représente effectivement une quantité d'électricité double de celle qui était transmise dans une des décharges du premier électroscope. Quand les deux expériences ne donnent pas exactement le même nombre de décharges dans le même temps, les deux électroscopes que l'on compare n'ont pas entre eux le rapport de grandeur voulu, et alors on modifie l'instrument qui doit avoir une capacité double en augmentant ou en diminuant les appendices métalliques dont la tige principale a été préalablement pourvue.

77. Il ne me reste plus qu'à indiquer le moyen dont je me suis servi pour tenir compte du défaut d'homogénéité des fils de coton. Supposons qu'il s'agisse toujours de comparer deux fils dont les longueurs soient entre elles dans le rapport de 2 à 1; je prends deux fils égaux et je fais trois expériences. Je détermine : 1° la durée de la propagation correspondant à l'un des fils; 2° la durée de la propagation correspondant à l'autre fil; 3° la durée de la propagation correspondant aux deux fils placés bout à bout de manière à représenter un fil de longueur double. La moyenne des résultats fournis par les deux premières expériences peut être considérée comme représentant la durée de la propagation que l'on obtiendrait avec le fil de longueur 1, si les deux fils étaient bien homogènes. La troisième expérience donne la durée de la propagation du fil de longueur 2.

Ce mode de compensation deviendrait insuffisant si les deux fils présentaient de grandes différences de conductibilité; alors la durée de propagation du fil de longueur double varierait avec la position relative des fils simples qui le composent. Elle serait plus grande quand le plus mauvais conducteur des deux fils simples serait le plus voisin de la source, et plus petite quand ce même fil serait

placé du côté du sol. Mais quand les deux fils employés sont à peu près identiques, la méthode que je viens d'indiquer suffit pour tenir compte des petites différences de conductibilité qu'ils présentent.

78. Il faut remarquer que la conductibilité des fils de coton dépendant de leur état hygrométrique, le même fil placé dans des conditions différentes peut présenter des conductibilités diverses. Lors donc qu'on compare des fils dont les longueurs sont entre elles comme 1 est à 2, il faut avoir soin que l'espace occupé par le fil de longueur 2 ne diffère pas pour l'état hygrométrique de l'espace où l'on place le fil de longueur 1. Le voisinage d'un foyer, par exemple, ou d'une fenêtre éclairée par le soleil, suffit pour modifier d'une manière très-appréciable l'état hygrométrique, et par suite la conductibilité d'un fil de coton.

79. Maintenant je me bornerai à citer les résultats numériques de deux séries d'expériences qui ont été l'une et l'autre exécutées sur des fils de longueurs simple et double.

Dans la première, je me suis servi de l'électroscope à décharges de très-petites dimensions, dont j'ai parlé plus haut (n° 75); les fils employés avaient $1^m,65$ de longueur; ils portaient le n° 120 du commerce; les durées de la propagation ont été :

Pour l'un des fils simples...	10,5 secondes.
Pour l'autre fil simple.....	11,5
Moyenne.....	11

Pour les deux fils placés bout à bout..... 44.

Ces nombres satisfont exactement à la loi des carrés.

80. Dans la deuxième série d'expériences, j'ai employé deux électroscopes dont les feuilles d'or avaient les dimensions ordinaires; ils avaient été gradués par la méthode indiquée dans le n° 76, et leurs capacités étaient dans le

rapport de 2 à 1. Les fils conducteurs portaient le n° 40 du commerce, et leur longueur commune était de $0^m,80$.

Voici les durées de propagation obtenues :

Les deux fils bout à bout. — Électroscope double.		95^s
Un seul fil n° 2. — Électroscope simple	26^s	
Un seul fil n° 1. — Électroscope simple	23	
Les deux fils bout à bout. — Électroscope double.		99^s
Un seul fil n° 2. — Électroscope simple	27	
Un seul fil n° 1. — Électroscope simple	26	
Les deux fils bout à bout. — Électroscope double.		102
Moyennes.....	$25^s,5$	$98^s,6$

D'après la loi des carrés, la durée de propagation correspondant au fil double devrait être 102^s, au lieu de $98^s,6$: la différence est de $\frac{1}{30}$ environ ; mais des écarts de cette importance peuvent être mis sur le compte des erreurs d'observation. Lorsqu'on a à lutter contre un aussi grand nombre de causes perturbatrices, ce n'est que par hasard que l'on peut rencontrer des résultats exactement conformes aux indications de la théorie.

§ III. — Loi relative a la section.

81. *Lorsque la tension de la source est constante, que la nature et la longueur du conducteur restent les mêmes ainsi que sa surface extérieure, et que, par suite de cette dernière condition, le coefficient de charge est lui-même invariable, la durée de propagation est en raison inverse de la section.*

82. Cette loi, qui s'applique à la *durée de propagation relative* aussi bien qu'à la *durée de propagation absolue*, peut être déduite à priori du principe établi dans le n° 63 ; il suffit pour cela de remplacer dans la démonstration du n° 64 le mot *conductibilité* par le mot *section*.

83. Pour démontrer expérimentalement cette loi, j'ai

fait usage de rubans de soie enroulés de manière à former de petits sacs cylindriques ; le diamètre de ces cylindres irréguliers était de 15 à 16 millimètres, leur longueur de 40 centimètres. J'ai déterminé par les méthodes que j'ai déjà fait connaître la durée de la propagation et la résistance, d'abord d'un sac isolé, puis de ce même sac contenant un, deux ou trois autres sacs de mêmes dimensions. J'ai trouvé que la durée de propagation était toujours proportionnelle à la résistance.

84. Je vais indiquer les résultats numériques d'une série d'expériences dans lesquelles j'ai comparé un sac simple à un sac quadruple, c'est-à-dire à un système formé de la superposition de quatre sacs emboîtés les uns dans les autres. Le sac (simple ou quadruple) a été attaché par l'une de ses extrémités à une petite tige isolée, et mis en communication par son extrémité opposée avec l'électroscope à décharges ; puis la tige isolée dont je viens de parler a été mise en rapport avec l'électroscope à cadran, préalablement électrisé et maintenu à une tension constante, et j'ai noté d'abord la durée de propagation, c'est-à-dire le temps écoulé depuis l'instant où les communications ont été complétement établies jusqu'au moment où une première décharge s'est produite en aval : cela fait, j'ai attendu que l'état permanent fût établi, et j'ai noté alors l'intervalle de temps qui s'écoulait entre deux décharges successives. J'ai obtenu ainsi les résultats suivants (le temps est, comme dans toutes les autres expériences, exprimé en secondes) :

Durée de propagation.			Temps écoulé entre deux décharges successives.		
Sac quadruple. — 1re expér.	60s		1re expér.	29s	
Sac quadruple. — 2e expér.	58		2e expér.	29	
Moyennes...	59			29	
Sac simple. — 1re expér. . .		268s	1re expér.		141s
Sac simple. — 2e exp.		298	2e expér.		145
Moyennes. . .		283			143

Lorsque la tension maximum de l'électroscope d'aval n'est qu'une petite fraction de la tension de la source, ce qui était le cas des expériences actuelles, on peut admettre sans erreur notable que l'intervalle de temps écoulé entre deux décharges successives dans l'état permanent est proportionnel à la résistance du conducteur; on peut donc considérer les nombres 29 et 143 comme exprimant les résistances du sac quadruple et du sac simple. Or ces nombres sont à peu près proportionnels aux durées de propagation; la proportion

$$29 : 143 :: 59 : x$$

donne pour x, 290 au lieu de 283 : la différence entre ces deux nombres est environ le $\frac{1}{40}$ de l'un d'eux. Comme il a été démontré d'ailleurs que la résistance est inversement proportionnelle à la section (premier Mémoire, p. 52), il en résulte que la durée de propagation est elle-même en raison inverse de la section.

85. On peut remarquer que, dans l'expérience citée, la résistance du sac quadruple n'est pas le quart de la résistance du sac simple : cela tient à ce que les quatre sacs employés, bien que provenant d'un même ruban, n'avaient pas exactement la même conductibilité; mais cette circonstance n'infirme pas la conclusion que je viens de tirer, car la durée de propagation étant proportionnelle à la résistance, on peut toujours affirmer qu'elle est, comme celle-ci, en raison inverse du produit de la conductibilité par la section, et par conséquent il reste démontré qu'elle serait en raison inverse de la section seule si les sacs superposés avaient tous exactement la même conductibilité.

86. Il est aisé de reconnaître que cette loi cesse d'être vraie quand l'action de l'air n'est pas négligeable et qu'elle n'est pas altérée par la présence des électroscopes dont on se sert pour constater la tension des conducteurs; il suffit

pour cela de substituer dans les démonstrations des n°s 67 et 70 le mot *section* au mot *conductibilité*.

§ IV. — Loi relative au coefficient de charge.

87. *Lorsque la forme de la section varie de manière à changer le coefficient de charge, que d'ailleurs la grandeur de cette section, la longueur du conducteur et sa conductibilité sont invariables ainsi que la tension de la source, la durée de propagation est directement proportionnelle au coefficient de charge.*

88. Il est aisé de reconnaître l'exactitude de cette loi au moyen des considérations dont j'ai fait déjà plusieurs fois usage. Considérons deux conducteurs A et B de même nature et de même longueur; supposons que leurs sections soient de même grandeur, mais de formes différentes, et qu'en raison de cette différence de forme le *coefficient de charge* de B soit double du *coefficient de charge* de A; prenons trois tranches consécutives du conducteur A, m_1, m'_1, m''_1, et trois tranches semblablement placées du conducteur B, m_2, m'_2, m''_2; enfin supposons qu'à un instant donné la distribution des tensions soit la même dans les deux conducteurs. La quantité d'électricité acquise et conservée par la tranche m'_2, dans le premier instant qui s'écoulera, sera précisément égale à la quantité d'électricité acquise et conservée par la tranche m'_1, mais le coefficient de charge de B étant double du coefficient de charge de A, l'accroissement de tension de la tranche m'_2 dans l'élément du temps ne sera que la moitié de l'accroissement de tension de la tranche m'_1; il faudra par conséquent que deux instants s'écoulent pour que la tranche m'_2 acquière la tension que la tranche m'_1 possède au bout d'un seul instant; *la durée de la propagation sera proportionnelle au coefficient de charge.*

Cette loi comme les trois précédentes s'applique égale-

ment à la durée de propagation absolue et à la durée de propagation relative (n° 65).

89. Pour la constater expérimentalement, j'ai opéré sur un système de fils de coton qui ont été tantôt réunis en faisceau et tantôt disposés parallèlement à une certaine distance les uns des autres. Un tel système transmet toujours le même flux d'électricité dans l'état permanent, comme je l'ai fait voir dans mon premier Mémoire (n° 48), mais la charge dynamique qui est proportionnelle au coefficient de charge dépend de la position relative des fils (n° 52). Les expériences dont je vais maintenant rendre compte font voir que la durée de la propagation varie, elle aussi, avec cette position et varie dans le même rapport que la charge dynamique; mais avant d'indiquer les résultats obtenus, il est nécessaire de rechercher quelles influences peuvent être exercées soit par l'air ambiant, soit par les électroscopes dont on se sert pour constater la tension transmise.

90. D'abord il est aisé de reconnaître que la loi de proportionnalité ne peut plus subsister quand l'action de l'air n'est pas négligeable; en effet, si nous conservons les notations du n° 88, il est facile de voir que la diminution de tension qui résulte de l'influence de l'air est la même dans un temps donné pour la tranche m'_1 et pour la tranche m'_2. Or nous avons vu que pour obtenir de part et d'autre la même variation de tension, lorsque l'action de l'air est nulle, il faut laisser écouler un seul instant pour la tranche m'_1 et deux instants pour la tranche m'_2; l'action de l'air, lorsqu'elle n'est pas négligeable, s'exerce donc deux fois plus longtemps sur cette dernière tranche et lui fait subir une diminution de tension deux fois plus considérable; donc en définitive quand l'influence de l'air est appréciable, deux instants ne suffisent plus pour que la tranche m'_2 parvienne à la tension que la tranche m'_1 acquiert au bout d'un seul instant; *la durée de propagation croît plus vite que le coefficient de charge.*

91. Maintenant il nous reste à examiner l'influence des électroscopes mis respectivement en communication avec les conducteurs A et B; il est facile d'apercevoir que si ces électroscopes sont égaux, ils altèrent la loi de proportionnalité. Supposons en effet que deux réservoirs égaux soient mis en communication avec les tranches m'_1 et m'_2; si la capacité commune de ces réservoirs est égale à $2n$ fois la capacité de la tranche m'_1, elle sera égale à n fois seulement la capacité de la tranche m'_2; le réservoir adjoint à la tranche m'_1 réduira sa tension dans le rapport de 1 à $2n+1$, tandis que le réservoir adjoint à m'_2 réduira la tension de cette dernière tranche dans le rapport de 1 à $n+1$ seulement; par conséquent l'accroissement de tension de m'_2, qui avant l'adjonction des réservoirs était égal à la moitié de l'accroissement de tension de m'_1, deviendra plus grand que cette moitié par le fait de la présence des réservoirs, la proportionnalité se trouvera altérée, et l'on voit dans quel sens, *après l'adjonction des réservoirs égaux, la durée de propagation croît moins vite que le coefficient de charge.*

Il est clair d'ailleurs que si les coefficients de charge des réservoirs adjoints aux tranches m'_1, m'_2 sont entre eux dans le même rapport que les coefficients de charge des tranches elles-mêmes, la proportionnalité se trouve rétablie, puisque alors les tensions acquises par les tranches m'_2 et m'_1 dans l'élément du temps se trouvent réduites dans le même rapport.

92. D'après ce qui précède, on voit que les recherches relatives à l'influence de la charge dynamique exigent les mêmes précautions que celles qui ont pour objet l'influence de la longueur; il faut 1° rendre négligeable l'action de l'air ambiant; 2° se servir pour constater la tension transmise d'électroscopes assez petits pour que la quantité d'électricité qu'ils absorbent puisse être considérée comme nulle, ou bien employer des électroscopes de dimensions

quelconques dont les capacités soient entre elles comme les coefficients de charge des conducteurs. C'est de ce dernier moyen que j'ai fait usage dans les expériences dont je vais parler.

93. Ces expériences ont été exécutées sur un système formé de quatre fils de coton de $1^m,06$ de longueur qui ont été tantôt réunis en faisceau et tantôt placés parallèlement à $0^m,06$ les uns des autres. La charge dynamique correspondant à cette dernière position des fils étant presque rigoureusement le double de la charge correspondant aux fils réunis en faisceau, on voit, d'après ce qui précède, que j'ai dû employer, pour déterminer les durées de propagation, des électroscopes dont les capacités fussent entre elles comme 1 : 2; ces électroscopes ont été réglés par le procédé que j'ai précédemment décrit § II (n° 76).

Les durées de propagation ont d'ailleurs été déterminées comme dans toutes les précédentes recherches. Les fils (réunis ou distants) étaient fixés par leurs extrémités à deux tringles métalliques parallèles portées sur des tiges de gomme laque. L'une de ces tringles restait en communication permanente avec l'électroscope à décharges, l'autre tringle était au commencement de chaque expérience mise en communication avec l'électroscope à cadran chargé d'avance et maintenu à une tension constante, et l'on comptait le temps écoulé depuis le moment où cette dernière communication était établie, jusqu'au moment où la première décharge se produisait en aval. Cet intervalle de temps est la *durée de propagation* qui correspond à la tension indiquée par la décharge de l'électroscope d'aval.

94. Quant aux charges dynamiques, elles ont été évaluées d'après le nombre des décharges que les fils ont fournies à l'électroscope d'aval. Pour amener les fils à l'état permanent, on les a laissés pendant une dizaine de minutes en communication d'une part avec le sol, de l'autre avec la source; puis, quand l'état des tensions a cessé de varier,

on a rompu la communication établie en amont avec l'électroscope à cadran, et on a laissé s'écouler l'électricité par l'intermédiaire de l'électroscope à décharges placé en aval. J'ai déjà indiqué (n° 23) ce procédé de mesure; j'ajouterai seulement ici une observation relativement aux tringles qui supportent les fils; la tringle d'aval n'a d'autre effet que d'agrandir la surface de l'électroscope à décharges, ce qui est indifférent dans les expériences dont il s'agit. Sa charge est nulle dans l'état permanent, puisqu'elle reste en communication avec le sol. Mais la tringle d'amont est dans d'autres conditions; elle possède une charge qui lui est propre et dont il faut tenir compte. Pour cela, j'ai pris trois déterminations, j'ai mesuré : 1° la charge dynamique des fils distants et de la tringle d'amont; 2° la charge dynamique des fils réunis en faisceau et de la tringle; 3° la charge dynamique des fils réunis en faisceau seulement; pour cette dernière détermination, l'extrémité du faisceau a été fixée en amont à un crochet isolé de très-petites dimensions. Voici les résultats obtenus :

Détermination des charges dynamiques.

NUMÉROS D'ORDRE des expériences.	NOMBRE DES DÉCHARGES OBTENUES.		
	Fils distants avec tringle.	Fils en faisceau avec tringle.	Fils en faisceau sans tringle.
1.	19,6		
2.		11,4	
3.			8,8
4.			9,8
5.		12,5	
6.	22,8		
Moyennes...	21,2	12	9,3

Puisque la charge des fils en faisceau et de la tringle

est représentée par 12 (décharges de l'électroscope), que celle des fils en faisceau seuls est représentée par 9,3, la charge de la tringle seule a pour valeur 2,7; par conséquent, la charge des fils distants sans la tringle serait 21,2 — 2,7 = 18,5; ce nombre est, comme on le voit, presque exactement le double de celui qui exprime la charge des fils en faisceau seul.

Détermination des durées de propagation en secondes de temps.

NUMÈROS D'ORDRE des expériences.	FILS EN FAISCEAUX, électroscope simple.	FILS DISTANTS, électroscope double.
1.		21
2.	10,5	
3.		20,5
4	10,7	
5.		24
6.	12	
Moyennes...	11	21,8

La durée de propagation correspondant aux fils distants est, comme on le voit, à fort peu près double de celle qui correspond aux fils réunis en faisceau. Le rapport des durées de propagation est donc le même que celui des charges dynamiques ou des coefficients de charge.

§ V. — Loi relative a la tension de la source.

95. La relation qui existe entre la durée de propagation absolue et la tension de la source se trouve exprimée par l'une des formules théoriques d'Ohm que je citerai plus loin; mais comme cette formule est très-compliquée, je n'ai pas cherché à la vérifier expérimentalement.

96. *La durée de propagation relative est indépendante de la tension de la source;* ce qui revient à dire que *la*

tension qui correspond au bout d'un temps donné à un point déterminé du conducteur, est proportionnelle à la tension de la source.

Il est facile de reconnaître que ces deux énoncés rentrent l'un dans l'autre. En effet, si nous désignons par T la tension limite qui appartient à un point déterminé du conducteur M, d'après ce qui a été démontré dans mon premier Mémoire, § IV, nous aurons

$$T = Ka,$$

en représentant par a la tension de la source, et par K une quantité indépendante de a. Mais, d'après le second énoncé que je viens de présenter, si nous appelons t la tension obtenue au point M, au bout d'un temps donné θ, nous aurons aussi

$$t = K'a,$$

en désignant par K′ une quantité indépendante de a; des deux relations qui précèdent, on déduit

$$\frac{t}{T} = \frac{K}{K'};$$

et comme $\frac{t}{T}$ représente ce que j'ai appelé la *durée de propagation relative,* il en résulte que cette durée de propagation est indépendante de la tension de la source; nous retombons sur la première des deux propositions énoncées.

97. La seconde représente le résultat direct de mes expériences. Elle peut être établie à priori à l'aide du raisonnement dont j'ai fait usage dans les précédents paragraphes. Considérons en effet trois tranches successives m, m', m'', et supposons qu'au bout du temps t leurs tensions respectives u, u', u'' soient proportionnelles à la tension de la source a; le flux échangé dans l'instant suivant Δt entre les tranches m et m' sera proportionnel à a, puisqu'il est proportionnel à $u - u'$; il en sera de même du flux échangé

entre les deux tranches u' et u''. Donc l'accroissement $\Delta u'$ de la tension de la tranche m' sera proportionnel à a, puisque cet accroissement n'est que la différence des quantités d'électricité reçues et transmises; donc enfin la tension définitive $u' + \Delta u'$ que possédera la tranche m' au bout du temps $t + \Delta t$ restera proportionnelle à la tension de la source a. Le même raisonnement pouvant s'appliquer à toutes les tranches et à tous les instants qui se succèdent, on voit que si les tensions correspondant aux divers points du conducteur sont pour un instant donné proportionnelles à la tension de la source, cette proportionnalité doit subsister pour tous les instants qui suivent; on démontrerait aussi aisément qu'elle doit subsister aussi pour les instants qui précèdent. Or nous savons que dans l'état permanent la tension d'un point déterminé quelconque est proportionnelle à la tension de la source; donc il en doit être de même dans l'état variable.

98. Pour vérifier expérimentalement cette loi, j'emploie deux électroscopes à feuilles d'or et à cadran; l'un de ces instruments sert, comme à l'ordinaire, à constater la tension invariable de la source; l'autre, qui a des dimensions plus petites, sert à mesurer la tension développée en un point donné du fil conducteur : le cadran de ce dernier électroscope ne porte que deux fils de repère, dont la position a été déterminée de la manière que je vais indiquer.

Une communication a été établie entre les tiges des deux instruments au moyen d'un gros fil de coton de $0^m,70$ de longueur, en même temps que le petit électroscope a été mis en rapport avec la terre au moyen d'un autre fil de même grosseur, et de $0^m,30$ de longueur. Les choses ainsi disposées, le grand électroscope a été chargé de telle manière que l'une de ses feuilles d'or vînt se placer devant le fil correspondant à l'angle de 25°, et cette tension a été maintenue pendant un temps assez long pour que l'état permanent s'établît dans le fil conducteur; alors on a fixé, sur le

cadran du petit électroscope, un fil de repère vis-à-vis l'extrémité inférieure de la feuille d'or que l'on se proposait de viser. Cela fait, la tension du grand électroscope a été ramenée à 15°, on a attendu que l'état permanent s'établît de nouveau, et l'on a fixé un second fil de repère en face de la nouvelle position prise par la feuille d'or du petit électroscope. D'après les lois qui régissent la distribution des tensions dans l'état permanent, il est clair que les tensions du petit électroscope qui correspondent aux deux fils de repère dont je viens de faire connaître la position, sont entre elles dans le même rapport que les tensions du grand électroscope, qui correspondent aux deux fils 15 et 25°.

Les électroscopes une fois gradués, l'expérience s'achève très-simplement : on met le plus petit de ces instruments en communication, d'une part avec la terre, de l'autre avec une tige de cuivre isolée A, qui se trouve placée près du grand électroscope. Pour établir ces communications, je me suis servi dans l'expérience dont je vais indiquer plus loin les résultats de deux fils de même grosseur (n° 40 du commerce) et de même longueur ($0^m,70$). Les choses ainsi disposées, le grand électroscope est chargé à 15° et mis en communication avec la tige A, par l'intermédiaire d'une autre petite tige de métal. Pour mettre en place cette espèce de pont-levis, on se sert d'un bâton de gomme laque, de sorte que la manœuvre ne décharge pas le grand électroscope; à partir de l'instant où la communication est établie, on compte avec un pendule à secondes le temps qui s'écoule jusqu'au moment où la feuille d'or de l'électroscope d'aval vient se placer devant le premier des fils de repère, et pendant tout ce temps on a soin de maintenir la tension de la source à 15°. Après cette première détermination, on rompt la communication établie entre la tige A et le grand électroscope, on décharge cet instrument et l'on attend que le fil conducteur soit revenu complétement à l'état neutre;

alors on charge le grand électroscope à 25°, on le met en communication avec le fil conducteur et l'on détermine le temps nécessaire pour que la feuille d'or de l'électroscope d'aval vienne se placer devant le deuxième fil de visée. En opérant ainsi, j'ai trouvé que les deux intervalles de temps déterminés successivement de la manière que je viens d'indiquer, étaient toujours sensiblement égaux. Voici les résultats d'une des nombreuses séries d'expériences que j'ai exécutées :

Nos DORDRE des expériences.		TENSION DE LA SOURCE.	
		25°	15°
1.	Durée de propagation exprimée en secondes.	38	
2.	»		38
3.	»	32	
4.	»		34
	Moyennes.....	36	35

Comme on le voit, il a fallu 36 secondes pour obtenir en aval la tension correspondant au 2e fil, quand la tension de la source était 25°, et il a fallu sensiblement le même temps pour obtenir en aval la tension correspondant au 1er fil, quand la tension de la source était 15° : or, d'après le mode de graduation employé, les tensions indiquées par les deux fils de l'électroscope d'aval sont proportionnelles aux tensions qui correspondent aux fils 15° et 25° de l'électroscope d'amont. Il suit de là que *la tension acquise dans un temps déterminé par un point donné du conducteur est proportionnelle à la tension de la source.*

99. En général mes expériences ont été exécutées dans

des conditions telles, que l'on pût regarder comme négligeable l'action de l'air ambiant; mais on peut remarquer que la loi qui vient d'être établie, subsiste lors même que la quantité d'électricité cédée par le fil conducteur à l'air environnant ne peut plus être considérée comme nulle. En effet, d'après ce que nous venons de voir, la tension u qui appartient, au bout du temps t, à l'élément cylindrique dont l'abscisse est x, est proportionnelle à la tension de la source a, quand on ne tient pas compte de l'action de l'air; dans cette même hypothèse, l'accroissement de tension Δu, qui se produit pendant l'instant suivant Δt, est également proportionnel à a. Mais quand l'action de l'air cesse d'être négligeable, la quantité d'électricité qu'elle enlève pendant l'instant Δt est aussi proportionnelle à u, et par conséquent à a; donc au bout du temps $t + \Delta t$, la tension $u + \Delta u$ est encore proportionnelle à a. Comme les mêmes raisonnements s'appliquent à tous les éléments du fil et à tous les instants qui se succèdent, on voit qu'au bout d'un temps donné quelconque, la tension correspondant à une abscisse déterminée est toujours proportionnelle à la tension de la source, même quand on doit tenir compte de l'action de l'air environnant.

100. J'ai constaté par la méthode indiquée n° 69 que la proportionnalité n'est pas altérée par la présence des électroscopes que l'on met en communication avec le circuit, et l'on pouvait prévoir qu'il en serait ainsi. En effet, la distribution des tensions est toujours représentée dans l'état permanent par l'équation $u = \frac{a}{l} x$, aussi bien quand des électroscopes sont adjoints au circuit que dans le cas où ces électroscopes n'existent pas; par conséquent l'équation qui représente la distribution des tensions dans l'état variable doit conserver dans tous les cas la forme $u = a\,\mathrm{F}(x)$.

101. Dans l'expérience décrite (n° 98) le fil conducteur communiquait d'une part avec la source d'électricité, et de

l'autre avec le sol ; l'électroscope destiné à constater la propagation de l'électricité se trouvait placé au milieu du fil conducteur. Dans d'autres expériences les deux extrémités de ce fil ont été mises respectivement en rapport avec le grand et le petit électroscope et toute communication avec le sol a été supprimée. Dans ce cas comme dans l'autre j'ai trouvé que la tension transmise dans un temps déterminé restait proportionnelle à la tension de la source. Ce résultat est encore indiqué par le raisonnement du n° 97 ; car lorsqu'il s'agit d'un fil isolé, la tension est partout uniforme dans l'état permanent et proportionnelle à la tension de la source ; il est donc encore permis d'affirmer que dans l'état variable la distribution des tensions est toujours représentée par une équation de la forme

$$u = a\,\mathrm{F}(x).$$

§ VI. — Résumé général ; comparaison des résultats de l'expérience avec la théorie d'Ohm.

102. Les cinq lois établies dans les paragraphes précédents peuvent être résumées dans une formule très-simple.

Rappelons les résultats obtenus en ne nous occupant d'abord que de la *durée de propagation relative*. Cette durée est inversement proportionnelle à la conductibilité (§ I), directement proportionnelle au carré de la longueur (§ II), inversement proportionnelle à l'aire de la section (§ III), directement proportionnelle au coefficient de charge (§ IV), indépendante de la tension de la source (§ V) ; d'après cela, si nous désignons

Par T la *durée de propagation relative*,

Par k la conductibilité,

Par l la longueur du conducteur,

Par ω l'aire de la section,

Par C le coefficient de charge,

Et par q enfin une quantité constante,

il est clair que l'on aura la relation très-simple

$$T = \frac{q C l^2}{k \omega},$$

Dans chaque cas particulier on devra, bien entendu, fixer le rapport $\frac{1}{m}$ qui doit exister entre la tension que l'on veut atteindre au point du conducteur que l'on considère et la tension limite du même point ; la constante q varie avec ce même rapport. Cette constante représente le temps qu'il faudrait pour obtenir au point que l'on a choisi la fraction $\frac{1}{m}$ de la tension limite, si l'on avait $C = 1$, $l = 1$, $k = 1$, $\omega = 1$.

103. J'ai fait voir (n° 59) que la *durée de l'état variable* n'est pas autre chose au fond que la *durée de propagation relative*. Il n'y a entre ces deux quantités qu'une seule différence : quand on pose d'une manière générale, comme je l'ai fait, le problème de la *durée de propagation relative*, le rapport $\frac{1}{m}$ peut avoir une valeur quelconque, tandis que lorsqu'on se propose de déterminer la *durée de l'état variable*, on suppose toujours que la fraction $\frac{1}{m}$ est très-voisine de l'unité ; mais il est bien clair que cette restriction ne change pas la nature du problème, et par conséquent la formule du numéro précédent doit être considérée comme réprésentant la *durée de l'état variable* aussi bien que la *durée de propagation relative*.

104. Cette même formule représente encore la *durée de propagation absolue*, quand on suppose que la tension de la source conserve une valeur déterminée invariable dans toutes les recherches auxquelles on fait l'application de la formule. Alors T représente le temps nécessaire pour que le point du conducteur dont on s'occupe atteigne une ten-

sion dont la valeur absolue est donnée, et la constante q représente le temps au bout duquel le même point acquerrait la même tension, si l'on avait $C = 1$, $l = 1$, $k = 1$, $\omega = 1$, en supposant toujours que la tension de la source conserve la même valeur. Cette dernière condition n'est plus nécessaire quand il s'agit de la *durée de propagation relative;* alors il est indifférent, comme nous l'avons vu (§ V), que la tension de la source soit invariable ou non.

105. Il ne me reste plus qu'à rechercher jusqu'à quel point les résultats obtenus peuvent s'accorder avec la théorie d'Ohm. Cet illustre physicien n'a consacré qu'un très-petit nombre de pages à l'étude des phénomènes de l'état variable sur lesquels il se proposait de revenir ultérieurement, et comme il n'a pas même pris la peine d'interpréter la formule générale par laquelle il a représenté la distribution des tensions, je crois que cette formule a généralement échappé à l'attention des physiciens. Pour mon compte, j'avouerai que je ne la connaissais pas lorsque j'ai exécuté mes premières recherches; mais il est facile de faire voir que cette formule comprend implicitement les lois énoncées dans les §§ I, II et V.

106. Quand on suppose que l'action de l'air environnant peut être considérée comme nulle, cette formule (voir p. 124 de la traduction française) se réduit à

$$u = \frac{a}{2l}x + a\sum\left(\frac{1}{i\varpi}\sin\frac{i\varpi(l+x)}{l}e^{-\frac{k'\varpi^2 i^2 t}{l^2}}\right),$$

u représente la tension que possède au bout du temps t la section du conducteur dont l'abscisse est x. Les abscisses sont comptées sur l'axe du conducteur cylindrique et l'origine des coordonnées est placée à l'extrémité de ce conducteur qui communique avec la terre.

Le temps t est compté à partir de l'instant où la force électromotrice est mise en jeu.

Cette force électromotrice est représentée par $\frac{a}{2}$.

On désigne par l la longueur du conducteur,

Par k' la conductibilité divisée par la capacité spécifique,

Et par ϖ le rapport de la circonférence au diamètre;

Enfin, la somme Σ doit être prise depuis $i = 1$ jusqu'à $i = \infty$.

107. Maintenant, on voit du premier coup d'œil que si l'on donne à x et à t des valeurs déterminées quelconques, la valeur du rapport $\frac{u}{a}$ se trouve elle-même déterminée; ce qui revient à dire que la tension u, qui appartient au bout du temps t au point dont l'abscisse est x, est proportionnelle à la tension de la source : c'est la loi du § V.

108. En second lieu, il est bien clair que si au bout du temps t_1 la tension u prend la valeur particulière u_1 quand la conductibilité est k'_1, on doit retrouver cette même valeur u_1 au bout du temps t_2, quand la conductibilité est k'_2, pourvu que l'on ait la relation

$$k'_1 t_1 = k'_2 t_2;$$

en d'autres termes, le temps nécessaire pour obtenir en un point donné une tension déterminée varie en raison inverse de la conductibilité : c'est loi du § II.

109. Enfin, l'on voit également que si l'on obtient au bout du temps t_1 une certaine valeur déterminée de u quand la longueur du circuit est l_1, on obtiendra encore la même valeur au bout du temps t_2 quand la longueur du conducteur sera l_2, pourvu que les quantités t_1, l_1, t_2, l_2 satisfassent à la relation

$$\frac{t_1}{l_1^2} = \frac{t_2}{l_2^2},$$

ce qui revient à dire que le temps nécessaire pour obtenir en un point donné une tension déterminée varie comme

le carré de la longueur du conducteur : c'est la loi du § II.

110. Quant aux lois des §§ III et IV, elles ne peuvent plus se déduire de la formule générale d'Ohm (n° 106), puisque les quantités que j'ai désignées par C et par ω n'entrent pas dans cette formule ; il y a donc sur ce point désaccord entre la théorie et l'observation, mais pour les faire concorder, il suffit de changer la signification d'un coefficient. En effet, l'équation du n° 106 a été obtenue en intégrant l'équation différentielle ci-après, dans laquelle k représente la conductibilité et γ la capacité spécifique,

$$\gamma \frac{du}{dt} = k \frac{d^2 u}{dx^2},$$

et cette équation n'est elle-même que la traduction en langage mathématique des deux propositions qui suivent :

1°. Le flux échangé entre deux tranches consécutives est directement proportionnel à la différence de leurs tensions, et inversement proportionnel à la longueur réduite d'une tranche.

2°. Toutes les molécules d'une même tranche sont à la même tension.

La première de ces propositions, qui n'est présentée par Ohm que comme une hypothèse, peut être regardée comme un principe fondé sur l'expérience quand il s'agit du mouvement de l'électricité dans les mauvais conducteurs ; on a vu (n° 63) qu'il est facile d'en démontrer l'exactitude en partant uniquement des faits d'observation qui se trouvent exposés dans mon premier Mémoire.

Quant à la deuxième proposition, elle est inexacte ; l'expérience prouve bien que le flux est proportionnel à la section du conducteur, mais elle prouve aussi que la tension réside exclusivement à la surface, et que la quantité d'électricité qui constitue la charge dépend exclusivement de la grandeur et de la forme de la surface. En partant de ces données qui n'ont plus rien d'hypothétique, on arrive aisé-

ment à établir l'équation différentielle suivante :

$$\gamma \frac{du}{dt} = \frac{k\omega}{C} \frac{d^2u}{dx^2}; \text{ (*)}$$

elle diffère de l'équation différentielle d'Ohm que j'ai citée plus haut, en cela seulement que le coefficient k de cette dernière équation se trouve remplacé par le quotient $\frac{k\omega}{C}$; il suffit donc, pour mettre toutes les formules d'Ohm d'accord avec l'expérience, de remplacer partout la lettre k par le quotient $\frac{k\omega}{C}$.

Lorsque l'on a fait cette substitution dans la formule du n° 106, il devient extrêmement facile d'en déduire les lois relatives à l'aire de la section et au coefficient de charge, en raisonnant comme dans le n° 108.

111. J'ai dit en commençant (n° 60) que toutes les lois établies dans ce Mémoire pouvaient indifféremment s'appliquer à un conducteur isolé tout aussi bien qu'à un conducteur qui communique avec le sol par l'une de ses extrémités. Ce résultat de l'expérience est encore indiqué par la théorie d'Ohm. En effet, la formule qui représente la distribution des tensions dans le cas d'un conducteur isolé, est absolument de même forme que celle du n° 106, qui se rapporte au cas d'un conducteur en communication avec le sol. L'expression générale de la tension se compose toujours d'un terme indépendant du temps (qui représente la tension correspondant à l'état permanent) et d'une série de termes qui ont pour facteur $e^{-\frac{k't}{l^2}}$; d'ailleurs tous les termes contiennent comme facteur la tension a de la source. On peut donc appliquer à cette nouvelle formule les raisonnements des n°s 107, 108, 109 et 110.

(*) *Voir* pour les développements la note A placée à la suite de la traduction de la *Théorie des courants électriques d'Ohm*, p. 174.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les acides de la résine de benjoin; par MM. Kolbe et Lautemann (1).

Les auteurs ont trouvé, dans le cours de leurs recherches sur l'acide salicylique, que par l'élimination de 2 atomes d'oxygène ce corps se convertit en un acide qui possède les mêmes caractères extérieurs et la même composition que l'acide benzoïque, mais qui n'est pas identique avec cet acide (2). Cette découverte les a engagés à étudier la question de savoir si l'acide benzoïque du benjoin est identique avec l'acide benzoïque obtenu par le dédoublement de l'acide hippurique.

Ayant analysé différents échantillons de benjoin du commerce, ils ont rencontré de l'acide benzoïque dans les qualités inférieures de cette drogue. Mais un bel échantillon de benjoin amygdalin de Sumatra et un autre de Siam n'ont donné que peu ou point d'acide benzoïque, mais renferment un acide qui fond facilement sous l'eau en un liquide incolore, qui possède une forme cristalline complétement différente de celle de l'acide benzoïque et qui fournit de l'essence d'amandes amères lorsqu'on le traite par des agents oxydants tels que le permanganate de potasse.

Les auteurs pensent que cet acide est identique avec l'acide toluique récemment décrit par M. Strecker (3).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 113 (nouvelle série, t. XXXIX); juillet 1860.

(2) *Voir* le Mémoire suivant.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 489.

Sur la constitution et la basicité de l'acide salicylique; par MM. H. Kolbe et E. Lautemann (1).

Depuis que M. Piria (2) a découvert ce fait que dans l'acide salicylique 2 atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal, les chimistes considèrent généralement l'acide salicylique comme bibasique. Les auteurs ne partagent pas cette opinion; ils considèrent l'acide salicylique comme un acide monobasique possédant une constitution analogue à celle de l'acide lactique. Ils expriment la constitution de ces deux acides à l'aide des formules suivantes :

$$\underbrace{HO.C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right\}[C^2O^2],O}_{\text{Acide oxéthylcarbonique (lactique).}} \qquad \underbrace{HO.C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right\}[C^2O^2],O.}_{\text{Acide oxyphénilcarbonique (salicylique).}}$$

Dans l'impossibilité où nous sommes de reproduire ici l'argumentation de ces chimistes, nous renvoyons le lecteur au Mémoire original pour cette partie du travail, et nous nous bornons à présenter le résumé des faits nouveaux et intéressants que les auteurs ont découverts dans le cours de leurs recherches.

Acide chlorosalylique. — Pour préparer cet acide, on se procure d'abord son chlorure découvert par M. Chiozza (3) et qui se forme lorsqu'on traite l'acide salicylique par le perchlorure de phosphore. Seulement il est avantageux de remplacer l'acide salicylique lui-même par le salicylate de soude sec. On mêle ce sel avec du perchlorure de phosphore dans la proportion de 2 équivalents de celui-ci pour 1 équi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 157 (nouvelle série, t. XXXIX); août 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 51; 1855.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 103.

valent de salicylate, et lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé on distille le mélange et on rectifie le produit distillé : ce qui passe au-dessus de 240 degrés renferme indépendamment du chlorure $C^{14} H^4 O^2 Cl^2$ une petite quantité de chlorure de salicyle $C^{14} H^5 O^4 Cl$ ainsi que le chlorure $C^{14} H^4 Cl^4$ et un corps oléagineux insoluble dans l'eau et dans la potasse. Lorsqu'on fait bouillir ce mélange de chlorures avec de l'eau, celle-ci décompose le chlorure $C^{14} H^4 O^2 Cl^2$ et le chlorure de salicyle. Le premier donne l'acide chlorosalylique $C^{14} H^5 Cl O^4$ décrit par M. Chiozza sous le nom d'*acide chlorobenzoïque*, et le second donne de l'acide salicylique $C^{14} H^6 O^6$. Comme ce dernier n'est contenu qu'en petite quantité dans le mélange et qu'il est d'ailleurs plus soluble dans l'eau que l'acide chlorosalylique, il est facile de purifier celui-ci par une seule cristallisation dans l'eau.

MM. Limpricht et Uslar ont déja démontré que l'acide chlorosalylique préparé par ce procédé n'est pas identique mais isomérique avec l'acide chlorobenzoïque qu'ils ont préparé en traitant par l'eau le chlorure de benzoyle chloré ou chlorure de chlorobenzoyle (1).

L'acide chlorobenzoïque exige pour se dissoudre 2840 parties d'eau froide (2). Par le refroidissement de sa solution saturée à chaud, il se dépose sous forme d'une masse jaunâtre indistinctement cristallisée; lorsque le refroidissement a été très-lent, il se présente sous forme de petites lamelles. Son point de fusion est situé à 152°.

L'acide chlorosalylique constitue une masse cristalline légère, blanche et formée par de longues aiguilles fines et soyeuses. Il exige pour se dissoudre 881 parties d'eau

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 505.

(2) Pour déterminer la solubilité de ces acides, les auteurs ont titré à l'aide d'une solution normale de soude caustique (renfermant dans 1000 gr. d'eau 31 gr. d'oxyde de sodium) des solutions acides saturées à 0°, et qui avaient été exposées pendant dix-huit heures à la température de 0° dans des caisses remplies d'eau.

à 0°. Il fond à 140°. Il n'est pas coloré par le perchlorure de fer comme l'acide salicylique, mais donne avec ce réactif un précipité jaune. L'acide chlorobenzoïque se comporte de même. Les deux acides ne sont pas modifiés par l'ébullition avec la potasse caustique à laquelle ils ne cèdent pas de chlore. Fondus avec l'hydrate de potasse, il se convertissent l'un et l'autre en acide salicylique.

Les deux acides chlorobenzoïque et chlorosalylique se comportent différemment avec l'amalgame de sodium. La solution aqueuse du premier est à peine altérée par cet amalgame, tandis que, dans les mêmes circonstances, le second perd son chlore et se transforme en acide salylique.

Acide salylique. — Cet acide offre vis-à-vis de l'acide salicylique les mêmes rapports que l'acide propionique vis-à-vis de l'acide lactique. On ne réussit pas à l'obtenir en traitant l'acide salicylique par l'acide iodhydrique; mais il se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide chlorosalylique. Une solution chaude et presque saturée de cet acide a été traitée par une quantité suffisante d'amalgame de sodium, et le tout a été maintenu pendant douze à vingt-quatre heures à une température voisine de l'ébullition. Au bout de ce temps la liqueur alcaline, riche en chlorure de sodium, a été séparée du mercure et traitée par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'acide salylique précipité occasionne d'abord dans la liqueur un trouble laiteux, mais se sépare ensuite sous forme d'une masse floconneuse cristalline. On l'obtient pur par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude.

Cet acide, qui se forme par la réduction de l'acide salicylique, dont il ne diffère que par 2 atomes d'oxygène, est isomérique avec l'acide benzoïque, et renferme

$$C^{14}H^{6}O^{4} = HO.p(C^{12}H^{5})[C^{2}O^{2}],O,$$

l'acide benzoïque étant $HO,b(C^{12}H^{5})[C^{2}O^{2}],O$.

Ses propriétés le distinguent nettement de l'acide ben-

zoïque. Même par le refroidissement très-lent de sa solution aqueuse, il ne se dépose qu'en très-petites aiguilles cristallines qui, examinées au microscope, ne présentent jamais la forme dentelée des cristaux d'acide benzoïque. Il est plus volatil que ce dernier acide, et passe avec l'eau sans éprouver d'altération. A la température ordinaire il est complétement inodore. Sa solution bouillante exhale une odeur analogue à celle de l'acide benzoïque. L'acide sec peut être sublimé. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, la partie qui n'est pas encore dissoute fond en un liquide oléagineux qui se dissout ensuite très-rapidement. Son point de fusion est situé à 119°.

Tandis que 1 partie d'acide benzoïque exige pour se dissoudre 607 parties d'eau à 0°, 1 partie d'acide salylique n'exige que 237 parties d'eau à 0°.

Avec le perchlorure de fer l'acide salylique donne un précipité jaune analogue au benzoate de fer.

Le salylate de baryte forme de petits cristaux groupés en mamelons et renfermant 2 atomes d'eau de cristallisation. Il est plus soluble dans l'eau que le benzoate de baryte.

Le salylate de chaux cristallise en mamelons renfermant 3 atomes d'eau.

Le salylate de zinc obtenu par l'ébullition d'une solution d'acide salylique avec du carbonate de zinc récemment précipité se dissout facilement dans l'eau et se dépose par l'évaporation en flocons ayant sous le microscope l'apparence des cristaux de glace.

Le salylate d'argent, $AgO, C^{14}H^5O^3 + HO, C^{14}H^5O^3$, s'obtient comme le sel de zinc, et se sépare par l'évaporation de sa solution aqueuse dans le vide en paillettes blanches peu distinctes.

Trichlorure de chlorosalyle,

$$C^{14}H^4Cl^4 = C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C^2Cl^2], Cl.$$

— Ce corps reste sous la forme d'un liquide oléagineux lorsqu'on a traité par l'eau le chlorure de chlorosalyle brut obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le salicylate de soude ou l'acide salicylique. On le purifie en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de la potasse caustique, lavant avec de l'eau, séchant sur du chlorure de calcium et distillant. Il passe un liquide incolore. Au bout de quelque temps, ce liquide se prend en une masse cristalline magnifique. Son point d'ébullition est situé à 260°. Il fond à 30°. Sa densité à l'état liquide est de 1,51. Il possède une grande tendance à cristalliser. Chauffé à 150° avec de l'eau, il se convertit en acide chlorhydrique et acide chlorosalylique qui, après le refroidissement, remplit la liqueur aqueuse sous forme de longues aiguilles.

Lorsqu'on traite dans une cornue du salicylate de soude avec un excès de chloroxyde de phosphore, il se manifeste bientôt une réaction très-violente, et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. En chauffant, on peut chasser l'excès de chloroxyde, et si l'on porte ensuite le résidu à une très-haute température, il distille un liquide épais, sirupeux, qui, abandonné à l'air, laisse déposer des cristaux tabulaires exempts de chlore, insolubles dans l'eau, l'alcool et les alcalis, mais solubles dans l'éther. Par l'évaporation de la solution éthérée, la nouvelle substance reste sous forme d'une masse blanche laineuse qui renferme $C^{26}H^{8}O^{4}$. Les auteurs envisagent ce corps comme la combinaison phénylique d'un acide $C^{14}\dot{H}^{4}O^{4}$ qu'ils nomment *lasylique*. La combinaison $C^{26}H^{8}O^{4}$ serait le lasylate d'oxyde de phényle $C^{12}H^{5}O, C^{14}\dot{H}^{3}O^{3}$.

Lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode à la solution

aqueuse froide du salicylate de baryte bibasique $C^{14}H^4Ba^2O^6$ (d'après les auteurs $BaO, C^{12}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ HO^2 \\ Ba \end{matrix}\right\}[C^2O^2].O$), jusqu'à ce que la couleur jaune de l'iode ne disparaisse plus, on obtient un mélange d'acide salicylique avec différents acides iodosalicyliques combinés en grande partie à la baryte. Ceux-ci se précipitent lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur. Lorsqu'on épuise ce précipité par l'eau bouillante, les acides moniodosalicylique et diiodosalicylique se redissolvent d'abord et l'acide triiodosalicylique reste principalement dans le résidu. Mais on ne parvient pas à séparer ces acides complétement les uns des autres par voie de cristallisation.

En fondant dans une cornue un mélange intime de 1 équivalent d'acide salicylique sec et de 2 équivalents d'iode, on obtient une masse noire, qui cède à la potasse aqueuse un mélange de différents acides iodosalicyliques, en même temps qu'il reste un résidu rouge possédant l'aspect du phosphore amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque, les alcalis, les acides. Ce corps offre la composition de l'acide salicylique anhydre diiodé

$$C^{14}H^3I^2O^3 = C^{12}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ HO^2 \\ I^2 \end{matrix}\right\}[C^2O^2],O.$$

Formation de l'acide salicylique par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de phényle. — L'acide salicylique prend naissance, non-seulement lorsqu'on introduit des morceaux de sodium dans de l'hydrate de phényle chauffé, à travers lequel on fait passer continuellement un courant d'acide carbonique (1), mais encore lorsqu'on dirige un courant d'acide carbonique dans du phénylate de soude $NaO, C^{12}H^5O$ (obtenu en dissolvant du sodium

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 101.

dans de l'hydrate de phényle) dissous dans de l'hydrate de phényle et chauffé. Mais ce dernier mode d'opération est moins avantageux que le premier.

Acide crésotique. — Lorsqu'on fait passer à travers l'hydrate de crésyle (2) (bouillant à 203°) doucement chauffé un courant de gaz carbonique et qu'on y jette des morceaux de sodium, ce métal se dissout et l'on obtient un produit solide, mélange de crésylcarbonate, de crésotate de soude et d'alcool crésylique en excès. En ajoutant à la liqueur de l'eau et puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il se manifeste une réaction acide, le crésylcarbonate se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation d'alcool crésylique, et l'acide crésotique lui-même est mis en liberté et se dissout en grande partie dans l'hydrate de crésyle qui se sépare. Pour en extraire l'acide crésotique, on agite le tout avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque. On concentre ensuite la solution ammoniacale par l'ébullition, on la filtre et on la décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide crésotique se sépare.

Par le refroidissement lent de sa solution aqueuse, cet acide cristallise en beaux prismes généralement mieux formés que ceux de l'acide salicylique. Il se dissout plus difficilement dans l'eau que ce dernier acide; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec le perchlorure de fer la même coloration violette que l'acide salicylique. Chauffé avec la baryte caustique, il se dédouble en acide carbonique et en hydrate d'oxyde de crésyle. Sa composition répond à la formule

$$C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Il fond à 153° et se solidifie de nouveau à 144°. L'acide salicylique fond à 160°. Un mélange de 1 partie d'acide crésotique et de 4 parties d'acide salicylique fond à 145°.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 116.

On remarque donc ici, comme dans le cas des acides gras, que le mélange possède un point de fusion plus bas que chacun des deux corps qui y entrent.

Mais les acides dont il s'agit diffèrent en cela des acides gras; leur point de fusion s'abaisse au lieu de s'élever avec la proportion de charbon.

Acide thymotique. — De l'hydrate d'oxyde de thymyle pur et bouillant à 230° a été traité par le sodium dans un courant de gaz carbonique, comme on l'a indiqué précédemment pour l'hydrate d'oxyde de crésyle. Il se forme une masse jaunâtre visqueuse, mélange de thymylcarbonate et de thymotate de soude. Ce mélange a été décomposé par l'acide chlorhydrique étendu, et la liqueur a été traitée par le carbonate d'ammoniaque. La solution ammoniacale concentrée par l'ébullition, filtrée et traitée par l'acide chlorhydrique, devient d'abord laiteuse, et laisse déposer ensuite des flocons blancs d'acide thymotique. On purifie cet acide en le distillant avec de l'eau; il passe avec les vapeurs aqueuses et se dépose soit dans le tube-réfrigérant sous forme cristalline, soit en flocons blancs dans le récipient. On l'exprime entre des feuilles de papier.

L'acide thymotique constitue une masse blanche, légère, soyeuse. Il renferme $C^{22}H^{14}O^{6}$. Presque insoluble dans l'eau froide, il ne se dissout que fort peu dans l'eau bouillante dont il se dépose, par un refroidissement lent, en aiguilles longues et soyeuses. Il fond à 120° et se dilate en se solidifiant. Il se sublime sans altération. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il répand des vapeurs piquantes. Lorsqu'on le traite par une solution étendue de perchlorure de fer et qu'on abandonne le mélange dans un endroit chaud, la liqueur se colore en beau bleu. La solution aqueuse du thymotate d'ammoniaque se colore immédiatement en bleu foncé au contact du perchlorure de fer.

Chauffé avec de l'hydrate de baryte, l'acide thymotique se dédouble en acide carbonique et en hydrate d'oxyde de

thymyle. Les thymotates de plomb, de cuivre et d'argent sont insolubles. Celui de baryte cristallise en grandes et belles tables.

Les acides crésotique et thymotique appartiennent à la série de l'acide salicylique, qui se compose actuellement de quatre termes, savoir :

Acide salicylique..... $C^{14}H^{6}O^{6} = HO.C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{4} \\ HO^{2} \end{matrix}\right\}[C^{2}O^{2}],O,$

Acide crésotique..... $C^{16}H^{8}O^{6} = HO.C^{14}\left\{\begin{matrix} H^{6} \\ HO^{2} \end{matrix}\right\}[C^{2}O^{2}].O,$

Acide phlorétique (1). $C^{18}H^{10}O^{6} = HO.C^{16}\left\{\begin{matrix} H^{8} \\ HO^{2} \end{matrix}\right\}[C^{2}O^{2}],O,$

Acide thymotique.... $C^{22}H^{14}O^{6} = HO.C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{12} \\ HO^{2} \end{matrix}\right\}[C^{2}O^{2}],O.$

Ces quatre acides homologues possèdent la propriété remarquable de se dédoubler, lorsqu'on les chauffe avec la baryte en acide carbonique et en combinaisons appartenant à une série homologue dont l'hydrate de phényle est le premier terme.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide salicylique.}} + 2BaO = 2BaO,C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydrate de phényle.}},$$

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide crésotique.}} + 2BaO = 2BaO,C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrate de crésyle.}},$$

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^{6}}_{\text{Acide phlorétique.}} + 2BaO = 2BaO,C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{16}H^{10}O^{4}}_{\text{Hydrate de phloryle.}},$$

$$\underbrace{C^{22}H^{14}O^{6}}_{\text{Acide thymotique.}} + 2BaO = 2BaO,C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{20}H^{14}O^{4}}_{\text{Hydrate de thymyle.}}.$$

---

(1) Hlasiwetz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 335.

Notice préalable sur le boréthyle; par MM. E. Frankland et B.-F. Duppa.

Communiquée à la Société royale de Londres, le 7 juillet 1860.

Lorsqu'on met en contact du zinc-éthyle en excès avec du borate d'éthyle tribasique $Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.$, la température du mélange s'élève peu à peu pendant une demi-heure. Lorsqu'on soumet ensuite le liquide à la distillation, l'ébullition commence à 94°, et entre cette température et 130°, il passe une quantité considérable d'un liquide incolore. La distillation cesse ensuite brusquement et le thermomètre monte rapidement. Pour éviter la formation de produits, il convient alors d'interrompre l'opération : le résidu se prend en une masse cristalline, combinaison d'éthylate de zinc et de zinc-éthyle. Lorsqu'on rectifie le produit distillé, celui-ci commence à bouillir à 70°, mais le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 95°, et à cette température les deux derniers tiers du liquide ont passé : on les a recueillis à part. Ce produit ayant été rectifié une seconde fois, a passé à la distillation entre 95° et 97°. Soumis à l'analyse, il a donné des nombres répondant à la formule

$$Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5.\end{matrix}\right.$$

Cette combinaison est le boréthyle ou l'éthide borique. Elle prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\,Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.}_{\text{Borate d'éthyle.}} + \underbrace{3\,Zn^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \underbrace{2\,Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Boréthyle.}} + \underbrace{6\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Zn\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Ethylate de zinc.}}.$$

L'éthylate de zinc ainsi produit s'unit au zinc-éthyle pour former la combinaison mentionnée plus haut.

Le boréthyle possède les propriétés suivantes : C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante. Ses vapeurs irritent fortement les muqueuses et provoquent le larmoiement. Sa densité est de 0,6961 à 23°. Il bout à 95°. Sa densité de vapeur = 3,4006. Sa densité de vapeur théorique calculée d'après la condensation du chlorure de bore serait de 3,3824.

Le boréthyle n'est pas facilement décomposé par l'eau, dans laquelle il n'est pas soluble. L'iode agit à peine sur ce corps. Mêlé à de l'acide nitrique concentré, le boréthyle n'éprouve aucune altération pendant quelques minutes, mais ensuite il est oxydé avec violence et il se sépare de l'acide borique. La vapeur de boréthyle produit au contact de l'air atmosphérique une fumée blanc-bleuâtre. Le liquide lui-même s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une magnifique flamme verte et fuligineuse. Il fait explosion au contact de l'oxygène pur. Lorsqu'on le soumet à une oxydation lente dans un ballon où l'on fait arriver d'abord de l'air sec et puis de l'oxygène, il se forme un liquide incolore, bouillant à une température plus élevée que le boréthyle, mais qu'on ne peut pas distiller à la pression ordinaire. Dans un courant de gaz carbonique ce produit se volatilise complétement; par distillation dans le vide on peut l'obtenir pur et sa composition est alors exprimée par la formule

$$Bo\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5O^2\\C^4H^5O^2.\end{matrix}\right.$$

Cette combinaison représente par conséquent le diéthylate d'un dioxétide borique $Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ O \\ O \end{matrix}\right.$. La formation de ce produit avec le boréthyle est représentée par l'équation

$$Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right. + O^4 = Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5O^2 \\ C^4H^5O^2. \end{matrix}\right.$$

Ce composé se dissout instantanément dans l'eau en se dédoublant en alcool et en une substance cristalline blanche, volatile et qu'on peut sublimer sans altération dans un courant de gaz carbonique. Ainsi sublimé, il se présente en magnifiques écailles analogues à celles de la naphtaline. L'analyse lui assigne la composition $Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ HO^2 \\ HO^2 \end{matrix}\right.$, et sa formation repose évidemment sur la substitution de 2 atomes d'hydrogène à 2 atomes d'éthyle dans la combinaison $Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5O^2 \\ C^4H^5O^2 \end{matrix}\right.$ (1) :

---

(1) Le chlore monoatomique peut se substituer au groupe HO^2 ou au groupe $C^4H^5O^2$; on peut donc concevoir que le groupe monoatomique C^4H^5, équivalant jusqu'à un certain point au chlore, puisse pareillement prendre la place de HO^2. S'il en est ainsi, les combinaisons découvertes par MM. Frankland et Duppa prendront, dans la notation typique, les formes suivantes :

$$\underbrace{\overset{'''}{Bo}(C^4H^5)^3}_{\text{Boréthyle.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} \overset{'''}{Bo} \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix}\Big\} O^6}_{\text{Éther borique}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} \overset{'''}{Bo} \\ (C^4H^5)^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\Big\} O^4}_{\text{Dioxéthide borique}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} \overset{'''}{Bo} \\ H^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\Big\} O^4}_{\text{Dihydrate de dioxéthide borique.}}$$

(A. W.)

$$Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5O^2 + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \\ C^4H^5O^2 \end{matrix}\right. = Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ HO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2\right) \\ HO^2 \end{matrix}\right..$$

Le corps $Bo\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ HO^2 \\ HO^2 \end{matrix}\right.$, qui représente le dihydrate de dioxéthide borique, possède une odeur éthérée agréable et une saveur douce très-intense. Exposé à l'air, il se volatilise lentement à la température ordinaire, en se décomposant partiellement et en laissant toujours un faible résidu formé d'acide borique. Sa vapeur possède une odeur sucrée intense. Il rougit le papier de tournesol, quoique à d'autres égards ses propriétés acides soient peu prononcées. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. A une douce chaleur il fond, et à une température élevée il bout en se décomposant partiellement.

L'étude de ces corps et des réactions du zinc-éthyle sur les éthers des acides silicique, carbonique et oxalique fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Sur les combinaisons oxygénées de l'azote; par M. Weltzien (1).

Comme le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique correspondent à 4 volumes de vapeur, ils doivent être diatomiques, et ne peuvent remplacer 1 atome d'hydrogène dans les combinaisons organiques : il en résulte que les radicaux des acides azotique, $Az\left.\begin{matrix} O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$, et azoteux, sont des molécules différentes du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique. Ainsi les combinaisons nitrées renferment le radical de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 213 (nouvelle série, t. XXXIX); août 1860.

l'acide nitrique et non pas de l'acide hyponitrique, et les corps dans lesquels on a admis jusqu'à présent du bioxyde d'azote substitué à de l'hydrogène (ou au cyanogène dans les nitroprussiates) renferment au contraire le radical de l'acide azoteux. La preuve qu'il en est ainsi, c'est que dans la préparation de tous ces corps on emploie l'acide nitrique, des nitrites ou l'anhydride nitreux. Il est donc évident que ce sont les radicaux de ces acides qui entrent dans la composition des nouveaux corps.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire montrent clairement que le bioxyde d'azote diatomique $(AzO^2)''$ peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène, tandis que (son isomère) le radical monoatomique de l'acide nitreux $(AzO^2)'$ se substitue à 1 atome d'hydrogène.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide sulfurique un excès d'acide hypoazotique, le tout se prend en une masse cristalline. Celle-ci, égouttée sur un carreau de terre poreuse et desséchée sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré, présente une composition représentée par la formule

$$2\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\(AzO^2)''\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\,Aq.$$

C'est une combinaison d'acide sulfurique avec 2 molécules d'un acide sulfurique dont les 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le bioxyde d'azote diatomique. Elle renferme de l'eau de cristallisation. Les cristaux fondent à 73°, mais non sans dégager des vapeurs rouges, l'eau de cristallisation décomposant en partie la combinaison lorsque la température s'élève.

D'un autre côté on a ajouté au premier hydrate de l'acide sulfurique, de l'acide nitreux anhydre préparé selon la méthode de M. Fritzsche (1) : il s'est formé une masse cristal-

(1) *Journal für prahtische Chemie*, t. XXII, p. 14.

line qui, desséchée comme la précédente, a donné à l'analyse des résultats s'accordant avec la formule

$$\left.\begin{matrix}(S^2O^4)'' \\ H.(AzO^2)'\end{matrix}\right\} O^4.$$

Ce corps représente de l'acide sulfurique hydraté dans lequel 1 atome d'hydrogène basique a été remplacé par le radical monoatomique de l'acide nitreux.

Les produits résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide nitrique sont, d'après Gay-Lussac, l'acide chloronitreux et l'acide chlorhyponitrique. Le premier $\left.\begin{matrix}(AzO^2)' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ renferme le radical monoatomique de l'acide nitreux, le second $\left.\begin{matrix}(AzO^2)'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$ du bioxyde d'azote diatomique. En faisant réagir de l'acide chlorhydrique sec sur de l'acide hyponitrique, j'ai obtenu un liquide très-volatil, probablement identique avec l'acide chlorhyponitrique :

$$\underbrace{(AzO^2)''.O^2}_{\text{Acide hyponitrique.}} + 2\left.\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(AzO^2)'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide chlorhyponitrique.}} + 2\,HO.$$

On sait que par la réaction du chlore sur le nitrate d'argent sec il se forme de l'acide nitrique anhydre, c'est-à-dire une combinaison du radical monoatomique $(AzO^4)'$.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(AzO^4)' \\ (AzO^4)'\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Acide nitrique anhydre.}}$$

Au contraire, lorsqu'on fait réagir l'iode sur l'azotate d'argent sec, il se dégage de l'acide hypoazotique $(AzO^2)''O^2$, combinaison du radical diatomique bioxyde d'azote, et il se forme de l'iodate d'argent. L'équation suivante rend

compte de cette réaction dans laquelle il ne se dégage pas une trace d'oxygène.

$$3\left.\begin{matrix}AzO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + 3I = 3(\overset{''}{Az}O^2.O^2) + \left.\begin{matrix}IO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}I\\Ag\end{matrix}\right\}.$$

Nous savons que dans les radicaux hydrocarbonés le même groupe atomique peut tantôt former un radical monoatomique, tantôt un radical triatomique. C'est ainsi que le groupe C^6H^5 est monoatomique dans l'allyle, triatomique, dans la glycérine. Il résulte de mes recherches que dans les combinaisons oxygénées de l'azote le même groupe AzO^2 se comporte tantôt comme un radical monoatomique, tantôt comme un radical diatomique. Dans les radicaux hydrocarbonés, un nombre impair d'atomes d'hydrogène détermine ce qu'on peut nommer une *atomicité impaire* (monoatomicité, triatomicité, pentatomicité), tandis qu'un nombre pair d'atomes d'hydrogène détermine ce qu'on peut nommer une atomicité *paire* (diatomicité, tétratomicité, hexatomicité). Les radicaux oxazotés se comportent au contraire comme un certain nombre de métaux, qui sont tantôt monoatomiques, tantôt diatomiques. L'oxygène et l'azote forment donc les radicaux et les combinaisons suivantes, rapportés à 4 volumes de vapeur.

Combinaisons à radicaux monoatomiques		*Radicaux diatomiques et leurs combinaisons.*	
Nitroxyle inconnue.....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}$	Nitroxyde (biox. d'az.).	$\overset{''}{Az}O^2$
Anhydride de l'acide nitroxylique (nitreux).....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O^2$	Anhydride de l'acide nitroxydique (hyponit.)	$\overset{''}{Az}O^2.O$
Acide nitroxylique (nitreux) inconnu.....	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$	Acide nitroxydique (inconnu).....	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Az}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O$

Combinaisons à radicaux monoatomiques.		*Radicaux diatomiques et leurs combinaisons.*	
Nitroxylite (nitrite) de plomb	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right\}O^2$	Nitroxydate de plomb (sel de M. Peligot)..	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Az}O^2\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4$
Nitrodioxyle inconnu.....	$\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}$	?	$\overset{''}{Az}O^4$
Anhydride de l'acide nitrodioxylique (nitrique) ...	$\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}O^2$	?	$\overset{''}{Az}O^4 + O^2$
Acide nitrodioxylique (nitrique).....	$\left.\begin{matrix}AzO^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$		

Le protoxyde d'azote, qui se comporte d'une manière si particulière, pourrait être envisagé comme une ammoniaque oxydée, dans laquelle 3 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 1 atome d'azote.

$$\left.\overset{'''}{Az}\,\overset{'''}{Az}\right\}O^2.$$

L'hypothèse d'une ammoniaque oxydée est rendue plausible par l'existence de l'oxyde de triméthyl et de triéthylphosphine de M. Hofmann, et M. Griess a récemment démontré que H^3 peut être remplacé par Az. Gerhardt a déjà comparé la formation de l'azote par la décomposition du nitrite d'ammoniaque et la formation du protoxyde d'azote par la décomposition du nitrate d'ammoniaque à la formation des nitrites, accompagnée, comme on sait, de l'élimination de 4 HO.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Nitrite d'ammoniaque.}} = \underbrace{\overset{'''}{Az}\,\overset{'''}{Az}}_{\text{Azote.}} + 4\,HO,$$

et

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}AzO^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Nitrate d'ammoniaque.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Az}\ \overset{\prime\prime\prime}{Az}\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Protoxyde d'azote.}} + 4\,HO.$$

Sur une perturbation apparente de la loi des proportions définies observée dans les composés de zinc et d'antimoine; par M. P.-J. Cooke (1).

L'auteur a décrit il y a déjà quelque temps deux composés de zinc et d'antimoine, $SbZn^3$ et $SbZn^2$, qu'il nomme le premier *stibiotrizincyle*, et le second *stibiobizincyle*.

Le stibiotrizincyle est obtenu dans sa plus grande perfection (par décantation) avec un alliage renfermant 42,8 pour 100 de zinc. Il forme des prismes rhomboïdaux d'un blanc d'argent. Les cristaux sont généralement agrégés. Ils décomposent l'eau à 100°. Ils possèdent la même composition que l'alliage formé par voie synthétique et au sein duquel ils se sont déposés.

Mais, chose curieuse, lorsqu'on augmente la proportion de zinc dans l'alliage jusqu'à 48,7 pour 100, les cristaux obtenus par décantation continuent à offrir la composition de l'alliage : ils renferment une quantité de zinc plus grande que ne l'exige la loi des proportions définies, sans que ce changement de composition soit accompagné d'une altération dans la forme cristalline. En augmentant la proportion de zinc dans l'alliage, jusqu'à 50,7 pour 100, on a encore obtenu des cristaux définis, mais qui ne renfermaient plus que 46,89. On a même obtenu des cristaux définis avec un alliage renfermant 60 pour 100 de zinc, et ces cristaux renfermaient 55 pour 100 de ce métal.

On pouvait supposer qu'en reprenant l'alliage de 42,8

---

(1) *Chemical News*, t. I, p. 289; mai 1860.

pour 100 de zinc et en y augmentant la proportion d'antimoine, on pourrait obtenir de même des cristaux renfermant un excès d'antimoine. Mais il n'en est pas ainsi : le moindre excès d'antimoine change entièrement le caractère de la cristallisation. En faisant cristalliser un alliage renfermant 41,8 pour 100 de zinc on n'a pas obtenu une trace de cristaux prismatiques, mais une masse confuse formée par des lames minces, cristaux imparfaits, de $SbZn^2$. Ainsi il paraît que, quoiqu'on puisse obtenir des cristaux de $SbZn^3$, parfaitement définis et renfermant 55 pour 100 de zinc, on ne peut pas faire entrer dans les cristaux de cette combinaison le plus léger excès d'antimoine.

Pour obtenir des cristaux offrant la composition de $SbZn^2$, c'est-à-dire qui renferment 33,5 pour 100 de zinc, il est nécessaire de faire cristalliser un alliage ne contenant pas plus de 31,5 pour 100 de zinc.

Le stibiobizincyle forme des cristaux rhomboïdaux tabulaires. En augmentant la proportion de zinc dans l'alliage jusqu'à 33 pour 100, la proportion du même métal dans les cristaux sembla augmenter dans les mêmes proportions. Mais les cristaux de $SbZn^2$ renfermant un excès de zinc sont plus petits et plus fréquemment isolés que les cristaux qui renferment exactement 2 équivalents de ce métal. Lorsque l'alliage renferme 33 pour 100 de zinc et au-dessus, les cristaux définis de $SbZn^2$ commencent à disparaître et sont remplacés par des lames minces, cristaux imparfaits, possédant la même forme que les précédents.

Sur la réaction du chlorure de soufre rouge sur l'éthylène; par M. A. Niemann (1).

L'auteur a constaté, comme M. Guthrie, que le gaz oléfiant est abondamment absorbé par le chlorure de soufre

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 288 (nouvelle série, t. XXXVII); mars 1860.

rouge et qu'il se forme dans cette réaction un liquide moins coloré que le chlorure de soufre, et dont l'odeur, moins intense que celle de ce composé, rappelle aussi l'odeur du sulfure de carbone. Pour débarrasser ce liquide de l'excès de chlorure de soufre, on l'a traité par une solution étendue de soude : il s'en est séparé une masse jaune visqueuse renfermant du soufre. Cette masse ayant été distillée à plusieurs reprises avec de l'eau, on a obtenu un liquide oléagineux, limpide, fortement réfringent, ressemblant à l'essence de raifort. Ce liquide ne distille point sans altération. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool même absolu, très-soluble dans l'éther. La solution alcoolique donne avec le chlorure d'or un précipité couleur d'ocre, qui se rassemble bientôt en une masse résineuse. Celle-ci se décompose spontanément au bout de quelque temps en laissant de l'or métallique. Le sublimé forme dans la solution alcoolique un précipité blanc floconneux.

Le corps oléagineux dont il s'agit possède des propriétés vésicantes très-énergiques. Les analyses qui ont été faites avec ce produit s'accordent le mieux avec la formule

$$C^4H^4S^2Cl.$$

Il représente par conséquent la combinaison du gaz oléfiant avec le sous-chlorure de soufre, combinaison dont M. Guthrie a annoncé, de son côté, l'existence.

MÉMOIRE SUR LA PROPAGATION DES COURANTS DANS LES FILS TÉLÉGRAPHIQUES;

PAR M. C.-M. GUILLEMIN,
Agrégé de la Faculté de Médecine

I. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET DESCRIPTION DES APPAREILS.

L'application heureuse que l'on a faite, depuis quelques années, des courants électriques à la transmission rapide des dépêches, a suggéré à plusieurs savants la pensée d'évaluer le temps qu'un courant met à parcourir un fil de nature et de dimensions déterminées. La plupart d'entre eux ont admis à priori que le flux électrique se propage dans les conducteurs linéaires avec une vitesse constante et uniforme, à la manière des ondes lumineuses et sonores dans les milieux homogènes, et leurs recherches ont été basées sur cette idée préconçue.

La grande divergence des résultats trouvés dans les différentes expériences montrait suffisamment que la question était plus complexe qu'on ne l'avait supposé d'abord. Quelques observations faites sur de longs câbles sous-marins indiquaient clairement que, dans ces conducteurs de forme spéciale, la durée de la transmission du courant est loin d'être proportionnelle à la longueur.

Des expériences récentes m'ayant amené à prendre la question à un point de vue totalement différent de celui que je viens de mentionner, et que j'avais moi-même adopté quand cette idée avait cours dans la science, je ne

crois pas devoir rappeler ici les tentatives qui ont été faites pour déterminer la *vitesse de l'électricité*.

Depuis qu'on a cherché à établir de très-longs conducteurs sous-marins, plusieurs savants anglais sont revenus à la pensée première et fondamentale du Mémoire de Georges-Simon Ohm, publié en 1827. Quelques données expérimentales, obtenues par des procédés totalement différents de ceux que j'exposerai bientôt, ont fourni à M. Thomson l'occasion de produire des travaux importants, dans lesquels ces questions de propagation sont traitées par le calcul (*).

Dans la *Théorie mathématique des courants électriques* dont M. Gaugain vient de nous donner la traduction française, le physicien allemand compare la propagation du *flux électrique* dans un conducteur linéaire au mouvement de la chaleur dans une barre. Partant des principes que Laplace et Fourier ont adoptés pour la chaleur, il arrive à une expression analytique à peu près semblable à celle qui représente la propagation du *flux calorifique*.

Envisageant la question à un point de vue plus général, M. Kirchhoff établit les lois de la propagation du courant dans un conducteur quelconque, en les déduisant des principes de l'électricité statique (**).

Toutes ces lois se divisent en deux groupes bien distincts comprenant : 1° celles qui sont relatives à *l'état permanent* et définitif des tensions ou du flux électrique en chaque point d'un conducteur; 2° celles qui se rapportent à *l'état variable* et transitoire des tensions ou du flux qui précède l'état définitif.

(*) *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of science*, fourth series, january-june 1856, vol. XI, by professor William Thomson. (Plusieurs Mémoires.)

(**) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, XLI, 1854; LVII, 1859. (Traduction de M. Verdet.)

Les lois des courants électriques relatives à l'état permanent ont été établies expérimentalement par les beaux travaux de MM. Becquerel, Despretz, Fechner, Pouillet; mais jusqu'à ces dernières années, on ne citait pas, dans nos recueils, d'expérience qui démontrât bien directement que l'électricité se propage dans les corps à la manière de la chaleur, ainsi qu'Ohm l'avait admis.

Récemment M. Gaugain est parvenu à vérifier, par l'expérience, sur les mauvais conducteurs et sur les conducteurs médiocres, tels que des fils de coton, les lois principales qu'on peut déduire de la formule fondamentale qui représente l'état variable des tensions (*). C'est donc à lui que revient l'honneur d'avoir, le premier en France, attiré l'attention sur ces questions importantes.

Mon but est d'abord d'examiner si ces mêmes principes généraux, contenus implicitement dans la formule d'Ohm, et relatifs à *l'état variable du courant,* se vérifient sur les bons conducteurs tels que les lignes télégraphiques; et puis de rechercher si plusieurs phénomènes que j'ai eu l'occasion d'observer et qui, je crois, n'ont pas encore été signalés, peuvent se déduire des notions théoriques que la science possède actuellement.

La très-grande rapidité avec laquelle l'électricité se répand dans les conducteurs métalliques, paraissait d'abord devoir être un obstacle insurmontable à la vérification expérimentale de ces lois. Il fallait donc examiner en premier lieu, s'il est possible d'avoir des contacts assez bien établis et d'une durée connue et très-petite. Voici comment j'ai résolu cette première question.

Etablissement des contacts de courte durée. — Une roue de bois porte sur sa circonférence une lame de lai-

---

(*) *Annales de Chimie et de Physique,* t. LIX, 1860. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XLVII, 1858; XLVIII et XLIX, 1859; L, 1860.

ton L (*Pl. I, fig.* 1), occupant un peu moins de 2° d'étendue. Cette lame communique avec une virole métallique O, sur laquelle appuie un ressort d'acier R′; un autre ressort R presse sur la circonférence de la roue et se trouve, quand la roue tourne, en contact avec la lame de cuivre pendant un certain temps. On s'est assuré, je suppose, que ce contact dure tout le temps qu'un point de la roue met à décrire un arc de 2°, espace angulaire supérieur à celui qui vient d'être signalé, à cause de l'épaisseur de la partie du ressort qui frotte sur la circonférence de la roue. On prend alors une faible pile P à courant constant; on fixe ses deux pôles aux deux ressorts, en interposant un galvanomètre G à fil court, et on imprime à la roue une vitesse de rotation assez faible, mais suffisante cependant pour que les impulsions que reçoit l'aiguille produisent une déviation permanente, ainsi que M. Pouillet l'a indiqué le premier. L'aiguille s'arrête d'abord à une position fixe; mais si l'on augmente graduellement la vitesse de rotation, on voit bientôt la déviation diminuer lorsque la roue tourne assez rapidement. Cette observation montre que le contact s'établit d'une manière imparfaite, et de plus en plus défectueuse, à mesure que la vitesse de rotation augmente, ce qui tient à des vibrations du ressort qui lui font quitter momentanément la surface de la roue. Si l'on vient alors presser les deux ressorts avec les doigts, après les avoir couverts d'une substance isolante, on obtient, même sans exercer une pression très-forte, une déviation constante, pour des vitesses de rotation variant de 5 à 16 tours par seconde.

Ainsi, en plaçant sur chaque ressort un espèce *d'étouffoir*, on peut établir des contacts qui durent $\frac{1}{2880}$ de seconde, sans qu'il y ait de vibrations du ressort qui les rendent défectueux.

Quand on porte la vitesse de rotation à 35 ou 40 tours

par seconde, la déviation diminue un peu, même quand on exerce avec les doigts une pression assez forte. Mais il est à remarquer que plusieurs courants d'intensités différentes éprouvent dans ce cas la même réduction; l'intensité de chacun d'eux est, par exemple, réduite aux $\frac{9}{10}$ de ce qu'elle était pour des vitesses de rotation moindres. En sorte que, si quelque expérience particulière nécessitait une semblable vitesse de rotation, les indications fournies par les instruments seraient encore utiles, puisqu'il ne s'agit en général que de mesurer des rapports d'intensité de courant.

Ces expériences préliminaires ont été commencées en 1854; je les ai répétées et étendues récemment. Elles montrent qu'on peut réellement établir des durées de contact métallique qui ne dépassent pas $\frac{1}{5000}$ de seconde, et que les données expérimentales, basées sur des contacts d'une faible durée, n'ont rien de fictif ni d'imaginaire.

Dans la plupart des expériences qui suivent, le temps le plus court, dont je tienne compte, n'est pas inférieur à $\frac{1}{3000}$ de seconde; mais comme l'appareil peut à la rigueur donner $\frac{1}{10000}$ de seconde, je prendrai ce temps pour *unité*, et j'inscrirai les nombres tels qu'ils ont été trouvés; la lecture, de cette manière, sera plus brève et plus facile. On pourra souvent ne conserver que trois décimales, en forçant l'unité sur la troisième.

J'ajouterai ici quelques observations importantes pour la pratique expérimentale. Lorsqu'un ressort presse sur une surface métallique continue telle qu'une virole, on peut lui donner une forme quelconque, et la moindre pression suffit pour établir un bon contact; mais quand la roue présente une surface composée alternativement de métal et de bois, il faut

exercer une pression beaucoup plus forte, si l'on veut que les communications soient bien établies. Il convient, dans ce cas, de donner au ressort la forme d'une lame droite recourbée à son extrémité E, *fig.* 1, et de faire appuyer l'étouffoir directement en ce point. Un ressort arqué s'allonge plus ou moins, suivant la vitesse de rotation, et cette particularité peut fausser la durée des contacts d'une manière très-notable. Il est bon de ne dépasser la vitesse de rotation de 15 ou 16 tours par seconde que lorsqu'on y est contraint par la succession trop rapide des phénomènes. Les surfaces sur lesquelles presse le ressort sont limées et creusées par lui; son extrémité recourbée se loge dans une petite gouttière, et il faut, à chaque instant, le faire mouvoir parallèlement à l'axe de rotation, sans quoi le sillon deviendrait profond et le contact ne se ferait plus régulièrement. Cet inconvénient se présente encore pour des vitesses de rotation inférieures à 16 tours par seconde, mais il est moindre, et l'on est rarement forcé d'interrompre les observations pour déplacer le ressort. L'expérience a montré, en outre, qu'avec les vitesses de rotation précédentes la circonférence de la roue ne doit guère excéder 100 millimètres.

La possibilité d'établir des communications métalliques d'une durée courte, mais bien définie, peut donc permettre d'étudier en détail des phénomènes qui, au premier abord, paraissent s'accomplir instantanément et dans un temps qui échappe à nos sens. Avant de décrire les appareils dont je me suis servi, j'exposerai d'abord la méthode expérimentale en elle-même.

Méthode expérimentale. — La pensée qui m'a dirigé dans ces recherches a été puisée dans les savantes leçons de M. de Senarmont. Il me sera sans doute permis de citer le passage qui m'a servi de guide.

« L'effet produit par les aimants sur les courants résulte d'une infinité d'actions réciproques entre une infinité de *molécules magnétiques* et une infinité d'*éléments de cou-*

rants. Cet effet doit être en fonction à la fois des distances, des dimensions, des formes, etc.... Ses lois peuvent être compliquées, alors même que les forces élémentaires qui les produisent s'exprimeraient par des fonctions simples; elles ne sont calculables à priori dans tous les cas que si l'on connaît la forme de ces dernières fonctions. Sans remonter jusqu'aux lois des forces primordiales, on peut au moins chercher, s'il ne serait pas possible d'attribuer à l'action d'un *élément géométrique de courant* sur les pôles d'un *élément magnétique* une direction, un point d'application et une forme analytique telle, qu'avec ces données on puisse ensuite reproduire, par les règles ordinaires de la mécanique, l'action intégrale d'un courant de forme quelconque sur les pôles de cette molécule magnétique, et par suite sur les pôles d'un aimant de grandeur et de forme quelconque.

» Pour arriver à ce résultat, on cherchera à se placer dans des conditions d'expérience assez simples, pour que la loi des actions réciproques exercée entre les pôles d'un élément magnétique et d'un élément de courant ressorte, le plus explicitement possible, de la loi de l'action exercée par le courant tout entier. Si l'on cherchait à connaître les lois de l'action d'un circuit de forme quelconque sur un aimant quelconque, on ferait une recherche *illusoire*, attendu qu'on aurait des *intégrales d'actions*, qui varient en nombre infini, comme les conditions de l'expérience.

» Ainsi l'on prendra d'abord un aimant assez court pour qu'il puisse, sans erreur sensible, être assimilé à une molécule magnétique, et l'on donnera au courant une forme assez simple pour que son action totale s'exprime très-facilement, quelle que soit la loi d'action attribuée à chacun de ses éléments longitudinaux. Enfin on contrôlera par toutes ses conséquences possibles, la forme analytique attribuée à la force élémentaire. »

Dans les recherches qui suivent, et d'après ces préceptes, j'ai cherché à faire passer dans le galvanomètre des cou-

rants d'une durée assez courte pour qu'on puisse considérer leur intensité comme représentant sensiblement celle du courant à un instant précis, compté à partir du moment où le contact du fil avec la source électrique a été établi. La longueur du circuit du galvanomètre, ainsi que la portion du conducteur linéaire sur laquelle on mesure l'intensité du courant, sont négligeables relativement à la longueur totale du fil dans lequel le courant se propage. L'expérience que je vais décrire donnera, d'après ces principes, l'intensité du courant en un point quelconque accessible du fil, aux différents instants de sa propagation, et les expériences sur l'induction, que j'exposerai dans un autre travail, révéleront toutes les particularités relatives à sa variation.

Soit ACB (*fig.* 2) un long fil métallique isolé, dont les deux extrémités A et B sont à la disposition de l'opérateur. Une pile P, dont le pôle négatif communique à la terre en T, présente son autre pôle près de l'extrémité A du fil, et l'autre bout du fil est en communication d'une manière permanente en T′ avec un autre point du sol. Près de cette extrémité B, un petit circuit *abi* est disposé de manière à prendre une dérivation, sur un intervalle *ab* convenablement choisi du long fil conducteur. Le fil du galvanomètre G se trouve compris dans ce circuit de dérivation.

Dès qu'on établit le contact en A, le flux électrique se propage dans le fil, arrive jusqu'à l'extrémité B, et le circuit de dérivation reçoit, à chaque instant, un flux proportionnel à celui qui traverse l'intervalle de dérivation *ab*, pendant le même temps. Il s'agit donc d'étudier à l'extrémité du fil la loi de propagation, ou autrement les intensités successives que présente le courant à des intervalles de temps successifs et égaux, par exemple, à $\frac{1}{1000}$ de seconde. On y parviendra, si, après avoir interrompu le circuit de dérivation en *i*, on dispose d'un appareil qui établit d'abord le contact de la pile en A, puis qui, à un moment connu et

variable à volonté après l'établissement de ce contact, ferme le circuit de dérivation en *i*, pour un temps relativement court et toujours le même pendant toute la durée de l'expérience.

Je suppose que le courant mette 0,025 de seconde à acquérir son intensité définitive dans tous les points du fil ACB; l'appareil devra être disposé de manière que le contact s'établisse en A, puis 0,001 de seconde après, le circuit se fermera en *i* pendant $\frac{1}{2000}$ de seconde et s'ouvrira avant que le contact ait cessé en A. Il est clair que, si dans un certain nombre d'essais semblables, on fait varier seulement le temps qui s'écoule entre le moment précis du contact en A et le moment où le circuit de dérivation est fermé, les déviations du galvanomètre seront toujours proportionnelles aux quantités d'électricité qui traversent l'intervalle de dérivation *ab*, et elles exprimeront les intensités successives du flux électrique en ce point. (Nous supposons toutefois que ces déviations ne dépassent pas 20°, limite pour laquelle elles sont sensiblement proportionnelles aux intensités des courants qui traversent le fil du galvanomètre.)

L'appareil que je vais décrire établit les contacts à chaque tour de roue, ainsi qu'il vient d'être indiqué, et répète une série indéfinie d'opérations semblables. L'aiguille ne reçoit plus seulement une impulsion, mais un certain nombre, de 10 à 20 par seconde, dont chacune correspond à un même état du courant. La déviation obtenue est stable, elle peut être lue plus facilement et avec plus d'exactitude que si elle était impulsive. D'ailleurs la déviation produite par un courant d'une durée égale à $\frac{1}{2000}$ de seconde serait, dans le cas dont il s'agit, très-faible et presque inappréciable. Ce procédé a en outre l'avantage d'éliminer les effets de l'*inertie* de l'aiguille.

Dès que le contact de la pile et du fil a cessé, l'extrémité A est mise en communication avec un troisième point

du sol T″, et le fil se décharge par ses deux bouts avant de recevoir un nouveau courant. Quand on opère sur de très-longs conducteurs, il devient nécessaire de les décharger, non-seulement par les deux extrémités, mais encore par la partie moyenne, en un ou plusieurs points. Si, par exemple, on voulait opérer sur un fil de 1500 kilomètres, il faudrait avoir trois fils, de 500 kilomètres chacun, dont on aurait les deux extrémités ; on réunirait deux à deux les bouts C,E et G,F (*fig.* 3) ; on mettrait ces points en communication avec des lames particulières F et G (*fig.* 4 et 5), pour activer la décharge, et le retour du conducteur à l'état naturel.

L'étude des lois de la propagation des courants comprend évidemment l'évaluation des intensités successives, que présente le flux électrique dans les différents points du fil. Ses deux extrémités sont les parties les plus accessibles, et dans le cas où l'on veut examiner ce qui se passe en d'autres points, il faut avoir un fil composé de plusieurs parties formant une rosace, comme il vient d'être indiqué *fig.* 3. On peut alors avoir les intensités successives du courant aussi facilement aux points CE et GF qu'en A et en B. Jusqu'à présent, je n'ai pas eu l'occasion de faire l'expérience de cette manière.

A l'aide de ce procédé, j'évalue non point la tension des diverses parties du fil, mais l'intensité du flux électrique qui les parcourt. Une formule connue permet de remonter aisément de l'un à l'autre.

Description de l'appareil. — L'appareil qui réalise ces expériences présente (*fig.* 4) un cylindre de buis de 180 millimètres de long et 100 millimètres de circonférence. Une tige d'acier tournant dans des coussinets de cuivre représente son axe de rotation. Cet axe porte cinq viroles de laiton, deux d'un côté, D′,E′, et trois de l'autre (F′G′), H′ et C′. Des ressorts d'acier D″, E″, (F″G″), H″, C″ pressent sur la circonférence de ces viroles, qui sont isolées entre

elles et établissent des communications métalliques avec les différentes lames qui sont sur la surface du cylindre. Au delà des coussinets, l'axe porte d'un côté une poulie L à quatre gorges de diamètres différents, de 17 à 92 millimètres, qui sert à transmettre le mouvement de rotation à l'appareil au moyen d'une courroie. De l'autre côté se trouve fixé un cercle divisé X, qui tourne au-dessous d'un vernier fixe V, à l'aide duquel on peut, à la loupe, lire les degrés et les minutes des arcs et évaluer l'espace angulaire représenté par chaque contact. L'axe de rotation se termine en W, au delà du cercle, par une vis sans fin, sur laquelle engrène un compteur à roues différentielles K, qui fait connaître la vitesse de rotation.

Le cylindre de buis présente six lames de laiton : 1° une lame triangulaire C, que j'appelle lame de *charge*, ayant 140 millimètres de long, 40 millimètres dans sa partie la plus large et 3 dans sa partie la plus étroite. Développée sur une surface plane (*fig.* 5), cette lame forme un triangle rectangle dont l'hypoténuse porte 70 dents, ayant chacune la forme d'un petit triangle semblable au grand, dont les côtés adjacents à l'angle droit sont de $\frac{1}{2}$ et 2 millimètres. On a ainsi une lame représentant 70 largeurs différentes, qui donneront, dans les expériences, 70 intervalles de temps différents, entre le moment où le contact du fil et de la pile est établi et le moment où le circuit de dérivation est fermé.

2°. Une autre lame D, servant à la *décharge* du fil, de même longueur que la lame C, couvre la plus grande partie de la surface du cylindre laissée libre par cette dernière.

3°. Une petite lame E_1, de largeur variable, ayant la forme indiquée à part (*fig.* 5), sert à fermer le circuit de dérivation lorsque le ressort E passe sur sa surface. Je la désignerai sous le nom de *lame de dérivation*.

4°. Deux lames, F et G, ayant la forme d'un rectangle de 5 millimètres de large et de 45 millimètres de long, servent à la décharge des longs fils par leurs parties moyennes.

5°. Enfin une cinquième petite lame H, de 3 millimètres de largeur et de 6 de longueur, sert à examiner si le fil a perdu complétement sa charge électrique.

Les mêmes lettres, avec ou sans accent, désignent les ressorts, les viroles et les lames qui, dans le jeu de l'instrument, servent à établir les mêmes communications intermittentes.

Le ressort E, porté par la règle métallique MN, dont il est séparé par une substance isolante, passe sur la lame de dérivation et sert à fermer le circuit de dérivation qui contient le galvanomètre *g*. Il peut se mouvoir de manière à passer sur les parties plus ou moins larges de cette même lame et reste fixe dans une même expérience.

Le ressort R, que je désigne par une lettre spéciale, à cause de la diversité des contacts qu'il peut établir, se meut, en la touchant constamment, le long de la règle métallique MN, qui porte des divisions numérotées. Lorsqu'on le rapproche de l'extrémité M, il touche les parties larges de la lame triangulaire, et en le faisant mouvoir vers l'extrémité opposée N, il passe sur les parties étroites. Chaque division de la règle correspond à une division de la lame triangulaire, ce qui fait connaître la durée variable des contacts.

Le cylindre recevant d'ailleurs une vitesse de rotation uniforme, pendant tout le temps d'une expérience, il est évident que la dérivation se fera toujours pendant le même temps, qui est ordinairement 0,00055, ou, pour prendre un nombre simple, $\frac{1}{2000}$ de seconde. Elle s'effectuera du reste à un moment connu avant la fin du contact de durée variable du ressort R avec la lame C.

Expérience. — Pour mieux faire comprendre le jeu de l'appareil, je prendrai un exemple. Je suppose qu'on veuille obtenir les intensités successives que présente le courant à l'extrémité d'un fil de fer de 4 millimètres de diamètre et de 570 kilomètres de long. Je fixe au ressort C″ le pôle positif de la pile P de 20 éléments Bunsen, dont le

pôle négatif est à la terre en T. Ce ressort touche la virole C′, celle-ci communique avec la plaque de charge C. L'une des extrémités du fil télégraphique $s\,s'\,s''$ est fixée à la règle métallique en M. Le ressort R touche la règle, en sorte qu'il représente l'extrémité A du fil de ligne, et la lame triangulaire représente le pôle de la pile.

L'autre extrémité B du fil de ligne $s\,s'\,s''$ est fixée à un fil de fer d'un faible diamètre, représentant une résistance assez grande, et communiquant avec un fil de terre T′. Le circuit de dérivation est pris aux deux extrémités de ce fil résistant en v et en r : il comprend le galvanomètre, les ressorts E et E″, la virole E′ et la lame de dérivation.

Lors donc que le ressort R touchera la lame triangulaire, le pôle positif de la pile sera en communication avec le long fil métallique, le courant s'y propagera et arrivera à l'extrémité B du fil de ligne. Au bout d'un instant très-court, le circuit de dérivation n'étant pas encore fermé, le courant se répandra dans la terre, sans agir sur le galvanomètre. Mais dès que par l'effet de la rotation de l'appareil le contact s'établira en E_1, sans que le premier contact ait cessé, alors, le circuit de dérivation *abi* étant fermé en *i*, le galvanomètre recevra un flux électrique proportionnel à celui qui passe tant que dure la fermeture.

Un instant après, le ressort R, qui représente l'extrémité A du fil de ligne, quittera la plaque C, qui est le pôle positif de la pile, arrivera au contact de la lame de décharge D, et le fil versera dans le sol en T″ et en T′ son électricité par ses deux extrémités A et B. Après la décharge du fil, la rotation du cylindre continuant, avec une vitesse uniforme, tout recommencera comme il vient d'être expliqué.

Dans le cas dont il s'agit, il s'est écoulé 0,001 de seconde entre le moment où le contact a été établi en A et le moment où le circuit induit a été fermé, ce dernier est resté fermé pendant $\frac{1}{2000}$ de seconde, la déviation a été insen-

sible. L'intervalle de temps dont nous parlons a été porté à 0,002 de seconde, en faisant mouvoir le ressort R vers les parties larges de la lame C, qui avoisinent l'extrémité M de la règle métallique. La dérivation durant toujours $\frac{1}{2000}$ de seconde, le galvanomètre indique 0°,5. Le même intervalle de temps, qui sépare le moment où le contact est établi en A et où le circuit de dérivation est fermé, est porté successivement à :

10	17	38	50	65	85	103	127	136	146	162
175	180	183	187	190	194	200	203 ‖	209	212	272

Les déviations correspondantes deviennent :

(1)	0°	0°,5	1°	2°,5	6°	11°,5	15°	18°,5	20°,5	22°	23°,5	(*)
	24°,2	24°,5	24°,7	25°	25°,2	25°,5	26°	26°,2 ‖	26°,5	26°,5	26°,5	

Les deux premières lignes expriment les temps en dix-millièmes de seconde ; les deux dernières lignes contiennent les déviations successives et correspondantes. Cette série montre qu'à l'extrémité B du fil de ligne de 570 kilomètres, *l'intensité du courant suit une marche croissante.* On voit qu'il faut plus d'un millième de seconde pour qu'un flux électrique, appréciable à un galvanomètre assez sensible placé dans le circuit de dérivation, se manifeste à l'extrémité de ce long fil ; et qu'après un contact de 0,002 de seconde du fil et de la pile, le flux électrique produit une déviation de $\frac{1}{2}$ degré. A mesure que le contact a duré davantage, le flux devient de plus en plus fort et pour un temps égal à 0,0209, ou environ 0,021 de seconde, il atteint une intensité maximum qu'il ne dépasse plus. De 0 à 0,021 de seconde, le courant a présenté à l'extrémité du fil une *intensité variable et croissante ;* à partir de ce moment son intensité est devenue constante pour un temps plus long. La *durée de l'état variable* étant toujours indiquée par le nombre qui correspond

(*) On a mis, par abréviation, 0°,2 et 0°,7 pour 0°,25 et 0°,75.

à la première déviation constante, elle sera ici de 0,0209 ou approximativement 0,021 de seconde. Le signe || sépare *l'état variable* de *l'état permanent*.

Quand on veut avoir les intensités successives du courant à l'extrémité A du fil qui touche la pile, on dispose l'appareil comme c'est indiqué *fig.* 4 par des lignes ponctuées. Le changement consiste simplement à transporter la résistance rv en $r'v'$, en conservant les extrémités du circuit *abi* qui y sont fixées et à réunir s'' avec T'. Pour un point intermédiaire du fil le changement serait tout aussi simple.

La série des nombres qui suivent exprime les intensités successives du courant à l'*entrée* du fil.

	10	13	15	23	26	47	56	91	130	140	160	180	190	230	270	280
(2)	39°	37°,5	36°,5	33°	»	29°,5	»	28°,5	»	28°,5	»	»	28°	28°	|| 27°,5	27°,5
(13)	23	»	»	»	15°	»	10°	9	7°,5	»	7°	|| 6°,5	6,5	6,5	6,5	6,5

La série (2) a été obtenue à Nancy, dans les mêmes conditions que la série (5) (p. 414) et donne la même durée d'état variable. La série (13) a été prise à Paris le 5 mai 1860, sur le fil passant par le Mans et Lizieux, de 570 kilomètres, avec 66 éléments Bunsen; on aura un autre exemple des intensités décroissantes du courant à l'entrée du fil, série (15). Si l'on opère, immédiatement après, à l'autre extrémité B, les fils et la pile restant identiques, on obtient le même temps pour la durée de l'état variable.

On voit qu'à l'extrémité du fil qui touche la pile, le courant suit une marche inverse de la précédente, il présente une *intensité variable et décroissante*, à mesure que la durée du contact du fil et de la pile augmente, puis au bout d'un temps suffisant, la déviation reste *constante*. Comme tout à l'heure, l'*état variable* est suivi de l'*état permanent*. L'intensité décroissante s'explique facilement : au moment où le contact du pôle de la pile et du fil est établi, l'électricité se précipite en grande quantité dans le conducteur, parce qu'il n'existe aucune tension qui lui fasse

obstacle; mais à mesure que le fil se charge, la différence des tensions est de moins en moins grande, et le flux de plus en plus faible, le flux étant proportionnel à la différence des tensions.

Afin de s'assurer que l'intensité décroissante du courant était réellement l'expression de la loi de propagation, le fil de ligne a été supprimé, de façon que le courant se rendait directement dans la terre, par un fil de quelques mètres de longueur. La déviation restait alors sensiblement à 79°,5 et à moins de 1 degré près, pour toutes les durées de contact. Ce fait montrait bien que la série décroissante n'était pas due à l'accumulation de l'électricité dans la pile, pendant l'intervalle des contacts, comme on pourrait l'objecter d'après l'opinion émise par quelques physiciens. M. Despretz a d'ailleurs fait justice de cette assertion, en rapportant l'augmentation d'énergie que présente une pile, après une rupture momentanée du circuit, à la dissolution du sel qui se forme sur la surface du métal négatif, pendant que le circuit est fermé.

Les deux exemples précédents suffisent, pour faire comprendre toutes les expériences dont il sera question dans le cours de ce Mémoire. Les dispositions spéciales qu'il faudra employer, dans les expériences sur l'induction, consisteront en de très-légères modifications de celles qui précèdent.

Ces observations s'accordent avec les déductions tirées de la formule d'Ohm, qui n'est en définitive que la formule fondamentale de Fourier représentant la propagation de la chaleur dans une barre prismatique; u désigne la tension électrique dans la première, et la température dans la seconde. Voyons maintenant si le même accord subsiste avec les données expérimentales relatives à la propagation de la chaleur dans les corps.

On a pendant longtemps douté que les liquides eussent la propriété de conduire la chaleur comme les solides. Dans un Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 20 dé-

cembre 1838 (*), M. Despretz a montré, non-seulement que les liquides conduisent le flux calorifique, mais de plus il a enrichi la science de cette loi importante que *la propagation de la chaleur dans une colonne liquide, chauffée par la partie supérieure, suit la loi à laquelle elle est soumise dans une barre métallique;* la conductibilité s'est trouvée par là démontrée d'une manière irréfutable.

L'expérience a été faite sur une colonne d'eau de 1 mètre de hauteur et de 218 millimètres de diamètre intérieur, contenue dans un cylindre de bois de 28 millimètres d'épaisseur, dont la paroi était percée de manière à recevoir douze thermomètres. Le milieu du réservoir de chacun de ces instruments occupait l'axe du cylindre, la longueur des réservoirs était de 70 millimètres, la distance du thermomètre supérieur à la source de 46 millimètres. La distance respective des six thermomètres les plus rapprochés était de 45 millimètres, et celle des six autres de 90.

Sur la partie supérieure de la colonne liquide reposait un vase, en cuivre mince, dont la température était maintenue constante à 76°,9 par un courant d'eau chaude.

L'expérience a duré trente-six heures; ce n'est qu'au bout de vingt-quatre heures que les températures des diverses parties de la colonne d'eau ont pu être considérées comme stationnaires. Les six thermomètres les plus rapprochés ont seuls subi une élévation de température notable.

Dans une autre série d'expériences, dont chacune n'a pas duré moins de soixante-douze heures, le diamètre du cylindre était à peu près double et présentait 405 millimètres intérieurement. M. Despretz a constaté la même loi que précédemment et de plus que la température allait en décroissant de l'axe à la paroi.

La formule générale

$$\frac{\log q}{\log q'} + \frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D}},$$

(*) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1838, t. VII, p. 933.

donnée par Poisson pour les solides, s'est trouvée vérifiée pour les liquides, par la comparaison de ces deux séries d'expériences; q et q' étant les quotients des progressions géométriques, D et D' les diamètres des cylindres substitués aux côtés des barres.

Si, dans la première expérience, on retranche des temratures du cinquième thermomètre, en comptant à partir de la source calorifique, celles qui sont indiquées au même moment par le sixième, on a une *série croissante*, donnant, six heures et demie après le début de l'expérience, une différence 0°,59; au bout de dix-sept heures 2°, et après vingt-trois heures 2°,24.

En retranchant, de la même manière, les températures du second thermomètre de celles du premier, on a aux mêmes époques les différences 16°,58; 13°,83; 13°,04. Au lieu de trente-huit nombres je n'en cite que six, qui suffisent pour donner une idée générale de la marche du phénomène. Dans ce second cas la *série est décroissante*, et la dernière différence surpasse de beaucoup la différence correspondante de la série croissante.

En considérant chacune des sections perpendiculaires à l'axe de la colonne d'eau et contenant un thermomètre, on peut dire, conformément à la loi de Newton, que la quantité de chaleur qui passe, pendant le même temps, d'une tranche à la suivante est proportionnelle à la différence des températures de ces deux tranches.

On voit donc que les expériences de M. Despretz montrent, qu'à la distance de la source la plus grande où puisse se propager une chaleur sensible, *pendant l'état variable des températures, l'intensité du flux calorifique est croissante*, et que près de la source *l'intensité du flux calorifique est au contraire décroissante*. En outre, dans l'état permanent des températures, le flux est plus intense près de la source que plus loin, à cause de la conductibilité extérieure; de même pour les lignes télégraphiques, pendant

l'état permanent des tensions, le flux électrique est plus intense près de la pile qu'à l'extrémité opposée du fil, à cause de la perte par l'air et par les supports. A ce point de vue, la propagation du *flux calorifique* et celle du *flux électrique* présentent une analogie remarquable.

Mesure du temps.—Pour mesurer le temps qui s'écoule, entre le moment où le contact du fil et de la pile est établi et le moment où le galvanomètre est introduit dans le circuit de dérivation, il faut connaître l'arc parcouru, pendant le même temps, par un point de la surface du cylindre et la vitesse de rotation. Cette dernière donnée est fournie immédiatement par le compteur à roues différentielles et l'horloge qui bat la seconde, ou le métronome. La première détermination est plus longue, elle doit être faite avec le galvanomètre de la manière suivante :

En premier lieu, et dans le but de déterminer l'arc correspondant à la lame de dérivation, on prend une pile faible, à un seul élément, dont on complète le circuit avec le galvanomètre G (*fig.* 6), le ressort E et la lame de dérivation E_1. On tourne lentement le cylindre jusqu'à ce que l'extrémité du ressort E arrive au contact de la lame de dérivation E_1, ce qui est indiqué par la déviation du galvanomètre. On lit alors l'indication du vernier, qui est, je suppose, 206° 30′; puis on continue à faire mouvoir le cylindre jusqu'à ce que le contact cesse, et, après avoir tourné de quelques minutes en sens opposé, pour rétablir le contact, on fait une seconde lecture à l'aide du vernier, qui donne 203° 23′. La moyenne de ces deux nombres, qui est sensiblement 205°, donne la position de la partie moyenne de la lame de dérivation. Si j'admets que la dérivation ne dure qu'un temps infiniment court, le nombre 205° exprimera la position, sur la surface du cylindre de cette lame supposée infiniment mince.

En second lieu, pour avoir l'arc décrit par un point de la surface du cylindre, pendant le temps qui s'écoule entre le

moment où le contact de la pile et du fil commence et le moment où le circuit de dérivation se ferme, on complète le circuit de la pile d'une autre manière, par l'intermédiaire du ressort R et de la lame C, puis on tourne le cylindre jusqu'à ce que le contact s'établisse. L'indication du vernier est cette fois 315° 35′. Il est clair qu'en retranchant de ce nombre 205°, la différence 110° 35′ représente l'arc cherché.

Si la roue faisait un tour par seconde, le contact durerait une fraction de seconde exprimée par $\frac{110^\circ\,35'}{360}$, ou approximativement $\frac{110^\circ,6}{360}$; mais elle fait 14,7 tours par seconde : la durée du contact du pôle de la pile et du fil est donc exprimée par $\frac{110^\circ,6}{360 \times 14,7} = 0^s,0209$. Ce dernier nombre représente la durée de l'état variable dans la première série citée p. 398; les arcs qui s'y rapportent ont été pris pour exemple.

Pour imprimer au cylindre des mouvements très-petits, correspondants à une ou plusieurs minutes, on l'entoure d'un *collier* (*fig.* 7), composé de deux demi-anneaux qu'on réunit par des vis V et V′, en les serrant légèrement. Le prolongement P du demi-anneau inférieur va se placer à une distance d'environ 60 millimètres de l'axe de rotation, sous une vis W dont le pas est de $\frac{1}{2}$ millimètre. L'autre extrémité du demi-anneau est tirée par un ressort R, en sens opposé du mouvement que la vis lui imprime. En faisant tourner la tête de la vis W d'environ 6°, un point quelconque de la surface du cylindre décrit un arc d'une minute. Pour les grands mouvements, on fait tourner le même cylindre dans le collier, en saisissant la poulie L avec la main. Par ce moyen, la lecture des arcs se fait rapidement et avec exactitude.

Après chaque séance expérimentale, il est bon de faire la même détermination pour toutes les divisions de la règle MN, ou autrement pour toutes les 70 largeurs différentes de la lame de charge. Le moindre dérangement dans la position des ressorts, ou simplement l'usure des parties métalliques par le frottement, nécessite une nouvelle détermination.

Approximation. — Quand on revient deux fois sur la même lecture d'un arc, on trouve souvent 5′ de différence, et pour peu que la pression des étouffoirs ait varié, cette différence peut s'élever à 15′ ou même 20′. Cette imperfection ne permet de compter que sur l'approximation moyenne de 10′, ce qui correspond, pour la vitesse ordinaire de 15 tours par seconde, à $\frac{1}{32400}$ ou 0,00003 de seconde. Or on ne conserve pas ordinairement de temps plus court que $\frac{1}{2000}$ ou 0,0005 de seconde. Cette erreur, sur l'évaluation des arcs, porte sur une quantité 16 fois plus petite que celle qu'on conserve : elle ne peut donc pas nuire.

Détails d'expériences et précautions. — Avant d'entrer dans la discussion des résultats obtenus, je crois devoir insister sur quelques détails et difficultés d'expérience, attendu que souvent le succès dépend en grande partie de ces sortes de précautions.

L'axe de l'appareil doit toujours être un peu pressé dans les coussinets, qui doivent être souvent nettoyés et graissés; le moindre ballottement fausserait la durée des contacts. La pression qu'on exerce sur les ressorts, à l'aide des étouffoirs, doit être la même dans tout le cours d'une série d'expérience; ce qui précède en fait comprendre la raison. Ces étouffoirs sont formés de ressorts de laiton assez rigides, portant à leur extrémité une vis qui est garnie inférieurement de peau de daim. C'est cette extrémité molle qui presse sur la tête du ressort et empêche les vibrations. La pulpe des

doigts arrête mieux les vibrations que ces étouffoirs, mais ce moyen d'assurer les contacts est peu praticable. Quand la vitesse de rotation ne dépasse pas 15 et même 20 tours par seconde, les petits organes que je viens de décrire suffisent.

Après chaque expérience, on doit examiner les contacts avec grand soin. Les lames et les viroles de laiton se dépolissent et se noircissent par l'effet du courant et de la rotation rapide, au point de ne plus bien conduire ; il faut alors les frotter avec du papier à l'émeri très-fin et les essuyer avec une peau de chamois.

Il est nécessaire de faire mouvoir de temps en temps sur la règle MN (*fig.* 4) le ressort de dérivation E, sans quoi il creuserait un sillon, comme je l'ai dit plus haut, et le contact en souffrirait. C'est ainsi que, dans le commencement, je voyais quelquefois la déviation de l'aiguille du galvanomètre diminuer, sans qu'il fût possible de savoir pourquoi. J'ai fini par connaître cette cause d'empêchement que j'étais loin de soupçonner d'abord. Il convient, pour éviter ces erreurs, à la fin de chaque expérience, de ramener le ressort mobile R à la position sur la règle qui a donné le premier nombre. Quand on retombe à peu près sur le même nombre qu'au début de l'expérience, les contacts n'ont pas fait défaut.

Il est bien évident d'ailleurs que d'autres influences, telles que le mauvais état de la ligne, une variation d'intensité de la pile, etc., produisent des différences semblables, lors même que l'appareil a bien fonctionné ; l'habitude peut seule faire reconnaître la nature de la cause d'erreur.

Les ressorts qui sont d'acier entraînent, par le frottement, du métal en passant sur les lames de laiton et produisent sur le bois des stries douées d'un aspect métallique plus ou moins vif. J'ai dû examiner si cette traînée de particules conductrices pouvait augmenter la durée des contacts, et

j'ai vu que la conductibilité en était insensible, tant que la strie n'était pas très-ancienne et très-marquée. Il est nécessaire de remettre de temps en temps sur le tour le cylindre de l'appareil, afin d'effacer les sillons qui se creusent sous l'action des ressorts. Les lames métalliques ont 2 millimètres d'épaisseur, et peuvent supporter un grand nombre d'opérations semblables. Il est évident, d'après la manière dont la durée des contacts est évaluée, que la diminution du diamètre du cylindre est sans aucune influence sur les résultats.

Machine à rotation. — L'une des grandes difficultés de ces expériences consiste à imprimer au cylindre un mouvement uniforme de rotation. Le premier procédé que nous ayons employé, consiste à lier la poulie L de l'appareil à un volant en fonte de 60 centimètres de diamètre et pesant 12 kilogrammes, bien équilibré, de façon qu'il conserve une position quelconque quand on l'abandonne à lui-même. Ce volant porte sur sa circonférence un petit taquet qui frappe à chaque tour de roue un corps élastique, comme une plume à écrire, en produisant un bruit sec. On accorde, en faisant tourner le volant à l'aide de la main, ce bruit avec celui d'un métronome, ou mieux d'une horloge qui bat la seconde. On parvient ainsi, avec un peu d'habitude, à une régularité de mouvement très-suffisante. C'est d'ailleurs le meilleur moyen d'avoir un mouvement uniforme que j'aie pu me procurer. L'essai d'une machine rotatoire mue par un poids n'a pas donné, à beaucoup près, la même uniformité.

Les moteurs électro-magnétiques de M. Froment tournent avec beaucoup de régularité; mais il est, comme on sait, très-difficile d'avoir une pile énergique et d'une constance absolue. J'ai lieu de croire qu'un courant d'eau constant, utilisé soit par une turbine, soit même par une roue à augets, produirait un mouvement d'une régularité suffisante. Le succès de ces recherches est basé sur l'uniformité du mouve-

ment de rotation, dont on peut changer la vitesse dans les diverses expériences, pourvu qu'elle soit invariable dans chacune. C'est pour cette raison que j'ai cru devoir insister sur ce point.

Pile. — La pile qui me sert habituellement est composée de 100 petits éléments Bunsen, dont le zinc présente 100 centimètres carrés de surface; le vase poreux, placé à l'intérieur du zinc, est d'une capacité de 50 centimètres cubes. La résistance de chaque couple est en moyenne de 60 mètres de fil de fer de 4 millimètres de diamètre. La surface extérieure du zinc est recouverte d'un vernis à la gomme laque. Cette disposition rend la pile plus constante, en ce qu'elle réduit de moitié la surface attaquée par la solution d'acide sulfurique, sans diminuer de beaucoup la force de la pile. Chaque zinc porte un prolongement en cuivre terminé par un cône qui entre dans une cavité du charbon du couple voisin. J'ai pris tous les soins nécessaires pour avoir, dans mes nombreuses expériences, une pile d'une même énergie, en m'assurant chaque fois de la perfection des contacts et de l'amalgamation du zinc. L'acide nitrique a été maintenu à peu près au même degré de concentration, en remplaçant de temps en temps, par de l'acide nouveau, une partie de celui qui a déjà servi. Cette pile, dont l'énergie est plus que suffisante pour ce genre d'expériences, a été disposée de manière que les éléments pussent être, à volonté, réunis en tension ou en quantité.

J'ai employé quelquefois une pile de 150 éléments Daniell, dont on se sert pour la télégraphie. Le zinc a 186 centimètres carrés de surface; il plonge dans une dissolution de sulfate de zinc. Le vase poreux a une capacité de 175 centimètres cubes et contient une lame de cuivre, plongeant dans une dissolution de sulfate de cuivre entretenue concentrée par des cristaux de même substance. La résistance de chaque élément est de 800 mètres de fil de ligne.

M. J. Regnauld donne, pour les forces électromotrices des éléments Daniell et Grove, les nombres 178 et 310, obtenus d'après sa méthode d'opposition et en prenant pour unité un couple bismuth et cuivre dont l'une des soudures est à zéro et l'autre à 100°. Le rapport des tensions des deux éléments, qui est le même que celui des forces électromotrices, est 0,57. De mon côté, j'ai trouvé, par la même méthode d'opposition, le rapport 0,60, de l'élément Daniell à l'élément Bunsen que j'ai employé.

Au commencement de chaque séance expérimentale, j'ai suivi le précepte de M. Despretz, qui consiste à fermer pendant quelque temps le circuit de la pile, avant de s'en servir. On évite, de cette manière, les très-grandes variations d'énergie qu'elle présente dans les premiers moments. J'ai reconnu de même, d'après la remarque de ce savant, que la pile de Bunsen, malgré le reproche qu'on lui fait avec raison de varier rapidement, est d'une constance suffisante pour des expériences où elle n'agit que par intermittence, sur un circuit d'une très-grande résistance. D'ailleurs, il suffit ordinairement de 10 ou 15 minutes, pour la détermination du temps nécessaire à l'établissement de l'état permanent.

II. — Application de la méthode. — Durée de l'état variable du courant.

Les premières expériences ont été faites à Nancy, du 24 septembre au 10 octobre 1859, dans les bureaux du télégraphe, avec la collaboration de mon ami M. Émile Burnouf.

M. Gaillard, Directeur divisionnaire des lignes télégraphiques, demanda pour nous l'autorisation de faire nos expériences sur les fils aboutissant à cette ville. M. Alexandre, Directeur de l'Administration, s'est empressé de répondre affirmativement à sa demande; et depuis, il a bien voulu me

permettre de continuer ces premières recherches dans les bureaux de la station centrale de Paris.

Le premier appareil a été construit par nous, sur un modèle un peu différent de celui que je viens de décrire. Le cylindre portait deux lames de charge, deux lames de décharge et deux lames de dérivation; il exigeait par cela même une vitesse de rotation moitié moins rapide que celle qui convient à l'appareil nouveau. Ce cylindre ne portait pas de cercle divisé, mais sa circonférence était exactement de 100 millimètres. Il suffisait, pour évaluer la durée des contacts, de connaître la longueur en millimètres des lames qui passent sous les ressorts. Le même compteur a été adapté successivement aux deux appareils. Les résultats des expériences de Nancy sont, comme on le verra, d'accord avec ceux que j'ai obtenus à Paris, en employant la pile qui nous avait servi primitivement, et des galvanomètres différents. Quelques essais furent vainement tentés par le temps pluvieux de la fin de septembre, mais le mois d'octobre nous dédommagea par une série de dix belles journées d'automne, pendant lesquelles nous avons pu réaliser les expériences les plus fondamentales.

Le 4 octobre, par un ciel très-pur, un air complétement calme et une température d'environ 18°, les premières expériences nous donnèrent la série des nombres qui suivent :

	19	25	29	30	55	70	90	120	150	170	190	220	260	∞
(3)	0°,5	1°,5	2°	3°,5	10°	16°,5	17°	18°	18°,5	18°,5	18°,5	19° ‖	19°,5	19°,5

Le fil partait de Nancy, allait à Strasbourg, Mulhouse, Vesoul, et revenait à Nancy après un trajet de 530 kilomètres environ. La pile était de 66 éléments Bunsen qui donnaient une lumière très-vive.

La déviation de 19°,5, placée au-dessous du signe ∞, qui veut dire que le contact est établi depuis un temps infini, était celle qu'on obtenait en faisant communiquer

d'une manière constante, pendant la rotation de l'appareil, le pôle négatif de la pile et le fil de ligne. Cette déviation est donc évidemment celle qui indique l'état permanent, puisque dans ce cas le courant passe d'une manière continue dans le fil, et la dérivation est prise comme dans l'expérience normale (*fig.* 2). Pour des vitesses de rotation plus grandes, et en partant des temps les plus courts, le galvanomètre donnait une série croissante, mais les nombres augmentaient encore très-rapidement lorsque le ressort R était sur la partie la plus large de la plaque de charge, ce qui indiquait que, pour ces vitesses de rotation, on n'était pas arrivé à l'état permanent.

Après ce premier succès, qui nous a ramenés définitivement à la théorie d'Ohm, nous avons dû nous demander si l'appareil donnerait encore des indications semblables lorsque, après avoir placé d'une manière permanente le ressort R sur la partie la plus large de la lame de charge, nous ferions varier seulement la vitesse de rotation. Voici la série que nous avons obtenue en accordant le taquet du volant avec les battements du métronome de Maëlzel, en partant de 8 $\frac{1}{2}$ battements, et allant jusqu'à 120 par minute.

	62	75	96	124	149	172	204	225	240	248	372	496	618	930	∞
(4)	14°	16°	17°,5	18°,7	19°	19°,2	19°,2	19°,2	19°,2 ‖	19°,5	19°,5	19°,5	19°,5	19°,5	19°

Ainsi ce procédé donne encore la même indication que le premier ; la durée de l'état variable est encore à peu près la même que dans la série (3), et s'il paraît y avoir une différence sensible, cela tient à ce que notre premier appareil ne nous permettait pas, comme celui qui a été décrit (*fig.* 4), d'augmenter la durée des contacts par degrés très-rapprochés. On comprend que, dans un cas comme dans l'autre, la déviation du galvanomètre doive diminuer, dès que le temps n'est plus suffisant pour que l'état permanent s'établisse. Mais l'expérience est plus facile et présente un

plus grand degré de simplicité en employant une vitesse de rotation uniforme. D'ailleurs les galvanomètres qu'on emploie sont à fils longs et fins; à chaque dérivation, le fil exerce une action inductrice sur lui-même. Lors donc qu'on change la vitesse de rotation, on modifie en même temps l'intensité relative de l'extra-courant du galvanomètre, et l'on ajoute une complication de plus au phénomène qu'il faut simplifier pour l'analyser.

Il se présente ici la question de savoir si, dans un galvanomètre à long fil l'extra-courant n'empêche pas la déviation d'être proportionnelle à l'intensité du courant intermittent. Mais, dans ce premier travail, la mesure des intensités relatives n'est pas indispensable, le sens de la déviation, son intensité maximum et minimum sont seules nécessaires, et la solution de cette question sera reportée à un travail subséquent.

Le procédé avec la vitesse de rotation uniforme sera donc seul adopté, pour les raisons qui viennent d'être indiquées, et il n'y sera dérogé, que lorsque la plus ou moins grande rapidité avec laquelle les variations d'intensité des courants se succèdent, rendra le changement de vitesse nécessaire. D'ailleurs, je le répète, dans chaque expérience la vitesse de rotation sera uniforme.

Les communications à la terre ont été établies à Nancy à l'aide de quatre blocs de charbon de cornue enfouis dans un jardin, à une distance de 5 ou 6 mètres les uns des autres. Avant chaque expérience, nous avions soin de verser de l'eau sur ces masses conductrices. Ce mode de communication a l'avantage, sur les lames métalliques immergées dans le sol, de ne pas produire de courant de polarisation bien sensible; mais nous avons reconnu plus tard qu'il ne suffit pas dans tous les cas, à moins que le charbon ne soit placé dans un sol très-humide; ici cependant ces communications ont généralement pu suffire, comme il sera expliqué tout à l'heure.

Ce premier appareil faisait ordinairement 7 tours $\frac{2}{3}$ par seconde, et quelquefois moins. Nous nous maintenions autant que possible dans les plus faibles vitesses de rotation, pour les motifs qui ont été exposés précédemment. Cependant dans le début, après chaque expérience, nous avions l'habitude d'essayer successivement les plus grandes et les plus petites vitesses de rotation, afin de voir ce que deviennent les phénomènes vers ces deux limites.

Dans les expériences précédentes, le galvanomètre retombait au zéro, pour des temps inférieurs à $0'',001$, mais pour des rotations très-rapides, lorsque la durée du contact de la pile et du fil tombait de $\frac{4}{10000}$ à $\frac{1}{10000}$ de seconde et même moins, l'aiguille reprenait une déviation dans le même sens de 1° à 3°. Nous avons tout lieu de croire que cette déviation est due à la décharge incomplète du fil, parce que ce phénomène ne s'est pas produit quand les communications à la terre étaient plus parfaites, et quand les plaques de décharge fonctionnaient bien.

Deuxième variété de l'expérience. — La résistance, désignée par *vr* dans la *fig.* 4, était composée d'un fil de cuivre de $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre, d'environ 300 mètres de longueur, et pour éviter la réaction des différentes parties du fil les unes sur les autres, enroulé non sur une bobine, mais sur un cadre en bois de 50 centimètres de côté. Il était intéressant d'opérer sans se servir de ce fil résistant, afin de voir si l'on atteindrait le même résultat. M. Burnouf proposa le moyen suivant :

L'extrémité B du fil de ligne (*fig.* 2) aboutissant à deux fils de terre T′ et T‴, en deux points assez distants pour qu'il ne revienne rien de l'un à l'autre, le galvanomètre est placé sur l'un de ces fils en G′, avec une interruption en *i*′, et cette communication est rétablie d'une manière in-

termittente par la lame de dérivation. L'expérience fut conduite comme précédemment, avec cette seule différence que le galvanomètre, au lieu de faire partie d'un circuit de dérivation, a été placé sur l'un des deux fils métalliques qui font communiquer l'extrémité du fil avec deux points différents du sol. Le 6 octobre 1859, avec la même pile et le même fil que précédemment, nous avons eu dans cette disposition la série suivante :

	38	65	81	103	139	158	162	194	214	238	261	281	∞
(5)	0°	7°	11°,5	16°,5	17°	17°,2	17°,7	18°	18°	18°,2 ‖	18°,5	18°,5	18°,5

On voit que c'est la même durée d'état variable que pour les séries (3) et (4). Les conditions atmosphériques étaient les mêmes dans les deux cas. Les deux fils de terre étant, en tenant compte du galvanomètre, de résistances à peu près égales, le courant qui sollicite l'aiguille, quand le contact est établi en i', se trouve, pour ainsi dire, dans la continuité même du fil.

Troisième variété de l'expérience. — Au lieu d'introduire le galvanomètre dans une dérivation, on l'amène momentanément dans la continuité même du fil. Sur la virole incomplète J (*fig.* 4 et 5), portant une échancrure de $\frac{1}{2}$ millimètre, pressent deux ressorts; le fil de ligne a été rompu, et ses extrémités brisées ont été fixées à ces deux ressorts. La continuité du fil est rétablie tant que les deux ressorts touchent ensemble la virole J; le fil est, au contraire, discontinu lorsqu'ils sont sur l'échancrure. Mais à ce moment la lame I touche le ressort H″, et ce contact rétablit la continuité du fil télégraphique au moyen du fil du galvanomètre. Ce dernier se trouve donc pendant $\frac{1}{3000}$ de seconde environ dans la continuité même du fil, et reçoit pendant ce temps, non point seulement une dérivation, mais le flux électrique tout entier. Dès que le galva-

nomètre ne communique plus avec le fil, la continuité est rétablie par les deux ressorts qui touchent ensemble la virole. La durée de l'état variable obtenue de cette manière a été sensiblement la même que celle qui était donnée par les autres procédés.

Enfin on trouvera, dans le dernier chapitre, un quatrième moyen de connaître la durée de l'état variable du courant, en cherchant quel est le temps qu'il faut pour que le fil acquière son maximum de charge électrique.

La durée de l'état variable est la même pour tous les points du fil. — Il existe, pendant la propagation du courant, une certaine solidarité entre les différentes parties du conducteur linéaire, en vertu de laquelle une variation dans la tension et dans le flux, en un point quelconque, entraîne une variation analogue, plus ou moins grande, dans tous les autres points du fil. La formule, qui exprime la loi générale, montre que la tension u devient permanente dans tous les points, pour une même valeur du temps t qui rend négligeable la quantité placée sous le signe Σ, et qui dépend de cette variable.

L'expérience a vérifié cette donnée théorique pour les deux extrémités du fil. Le 5 mai, on a eu dans plusieurs essais rigoureusement les mêmes nombres : avec 66 éléments Bunsen, la durée de l'état variable a été, aux deux bouts du fil, de $0'',018$. En établissant une dérivation permanente du pôle de la pile à la terre, ce temps a été porté à $0'',021$ pour les deux extrémités de la ligne. Si les deux points extrêmes ne présentent pas une différence sensible, on peut en conclure qu'il en est de même pour tous les points du fil intermédiaire à ces derniers.

Propagation dans le fil isolé. — L'expérience étant disposée comme dans la *fig.* 2, de manière à donner les intensités successives du flux électrique à l'extrémité B du fil opposée à celle par où entre le courant; si l'on vient à couper les deux fils qui vont à la terre et à réunir les deux par-

ties restantes entre elles, le courant se propage dans un circuit isolé et fermé sur lui-même *n*ACB*mp*. Dans le premier cas, lorsque l'extrémité du fil et le pôle négatif se rendent à la terre, on a une série croissante qui commence par une déviation nulle pour les temps les plus courts; or, par cette simple modification, le rhythme de la série est complétement changé: Pour les durées de contact les plus courtes, la déviation est très-grande au lieu d'être nulle, et l'on a une série décroissante, comme dans le cas où l'on prend les intensités successives du courant à l'extrémité du fil qui touche la pile. Cela tient à ce que le galvanomètre reçoit immédiatement le flux négatif de la pile; mais le moment où arrive l'état permanent est ici peu marqué.

Voici un exemple de ce mode de propagation obtenu sur la ligne du Mans, Lizieux, de 570 kilomètres, fils directs, le 8 juillet, à l'aide de 22 éléments Bunsen, par un temps très-favorable et une température de 12° :

	3	9	12	14	19	30	48	69	81	106	109	136	156	172	174	191	209	245	∞
(14)	52°	32°	28°	»	24°	17°	16°,7	15°,5	15°,5	15°,5	15°,5	15°,2	15°,2	15°	15°	15°	15°	15°	15°
(15)	64	54	49	46	43	36	29	25	22	20	19	17,5	17	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5

La série (14) est celle que donne le fil isolé; la seconde (15) a été obtenue dans les conditions de la série (13), p. 399, à l'*entrée du fil*. La durée de l'état variable est la même pour les deux séries : c'est encore celle qu'on trouve à l'extrémité B du fil éloignée de la pile. En isolant dans l'expérience (15) cette extrémité B du long conducteur, les premiers nombres ne changent pas, les derniers sont un peu plus petits, et l'état permanent arrive au même moment.

L'intérêt particulier de l'expérience (14), sur laquelle je pourrai insister plus tard, est de montrer qu'il ne revient aucun courant de l'un des fils de terre à l'autre, bien qu'ils ne soient distants que de 5 ou 6 mètres dans le sol. Ainsi donc la terre, même pour un intervalle très-faible, n'agit pas à la manière d'un fil qui compléterait le circuit, mais

bien comme le réservoir commun des deux flux d'électricité. Ce fait me semble être de nature à lever tous les doutes sur ce point, s'il peut encore en rester pour quelqu'un.

Approximation dans les expériences. — Avant de pousser ces recherches plus loin, il m'a paru important de voir à quel degré d'exactitude on peut arriver dans la détermination de la durée de l'état variable, et si les indications de l'appareil sont indépendantes des conditions accessoires de l'expérience, telles que de la sensibilité plus ou moins grande du galvanomètre, de la durée relative du courant qui le traverse, de la nature de l'intervalle de dérivation, de la perfection ou de l'insuffisance des communications à la terre, ainsi que de leur distance dans le sol. J'exposerai d'abord les faits et j'examinerai ensuite jusqu'à quel point les observations s'accordent avec les données de la théorie.

Pour varier à volonté la résistance de l'intervalle de dérivation, je dispose sur des planches de bois sec de 2 mètres de long, de 1 centimètre d'épaisseur et de 40 à 45 centimètres de largeur, des fils de fer ou de cuivre de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre, enroulés de manière que chacun d'eux soit distant de 1 centimètre des fils les plus rapprochés. Les effets d'induction, d'ailleurs assez faibles, sont à peu près complétement évités, parce que chacune des parties de ce fil se trouve à égale distance de deux autres, de même longueur, qui tendent à l'induire en sens contraire. J'ai employé aussi, pour le même usage, des solutions d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre, renfermées dans des tubes en U; je faisais varier la longueur de la colonne liquide, en rapprochant plus ou moins les électrodes.

Le 3 février 1860, dans les bureaux de la station centrale de Paris, par un temps sec et froid, j'ai obtenu les séries qui suivent, sur la ligne de Paris, Tours, le Mans, avec retour à Paris, d'environ 550 kilomètres.

Temps.	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(1)	(12)
	°	°	°	°	°	°	°	°
17	0	»	»	»	»	0,5	0,5	»
24	»	»	»	»	»	0,7	0,7	»
33	2	»	»	»	»	1	1	»
50	12	»	»	»	»	4	2,5	»
65	29	»	»	»	»	10	6	»
85	38	7	»	»	»	17	11,5	»
103	42	»	»	»	»	20	15	»
127	43,5	10	»	19,5	»	22	18,5	»
136	43,7	10	»	»	»	23	20,5	»
140	»	»	»	»	»	23,5	»	»
146	44	10,5	»	»	»	»	22	»
150	»	10,5	»	»	»	24,5	»	»
157	»	11	»	21,5	»	24,5	23	»
160	»	»	»	»	23	24,5	»	»
162	45,5	11	12	21,5	23,2	24,5	23,5	»
166	»	11,2	13	21,5	23,5	24,5	»	»
170	46	11,5	13,5	22	23,5	24,7	24,2	»
175	»	11,7	14	22,5	23,5	24,7	24,2	26
180	47,5	12,5	»	22,5	23,6	25	24,5	»
183	»	»	14	23	23,7	»	24,7	»
187	47,5	12,5	14	23,5	24	25	25	27
190	»	»	14,5	»	24	25	25,2	»
194	»	12,5	14,5	23,5	24	25	25,5	»
200	47,5	»	»	»	»	25	26	27,5
209	47,5	»	»	»	»	»	26,5	»
213	»	»	»	»	»	»	26,5	28,5
∞ 272	47,5	12,5	14,5	23,5	24	25	26,5	28,5

(Dans ce Tableau, les séries sont disposées en lignes verticales.)

Le moment où commence l'*état permanent* est marqué par ce signe =. On a mis par abréviation 0,2 et 0,7 au lieu de 0,25 et 0,75. Le signe ∞ indique que la déviation correspondante a été obtenue en établissant d'une manière constante le contact du pôle de la pile et du fil de ligne; comme il a été expliqué p. 410.

La série (6) a été obtenue avec 60 éléments Bunsen, un intervalle de dérivation formé d'un fil de fer de $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre, de 180 mètres de long, et un galvanomètre très-sensible.

Série (7) : même pile, même intervalle de dérivation, la seule différence consiste en ce que la sensibilité du galvanomètre a été diminuée par un courant très-fort, qu'on a laissé passer par mégarde. On voit que c'est la même durée d'état variable que pour la série (6).

Séries (8), (9), (10) : mêmes conditions que précédemment, seulement on a augmenté l'intervalle de dérivation d'une longueur de 300 mètres de fil de fer de $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre.

Série (11) : au lieu de fil de fer, on a employé comme résistance une colonne d'eau légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, de 35 centimètres de long et 2 centimètres de diamètre; on retombe sur les nombres des séries (6) et (7).

Série (1) : même disposition que pour la série (11), avec cette différence que les 60 éléments Bunsen ont été accouplés de manière à représenter une pile de 20 éléments à surface triple; c'est la série citée p. 398.

Série (12) : même expérience que dans la série (1), avec 20 éléments à surface simple. Ces deux dernières dispositions donnent sensiblement la même durée d'état variable.

En général les variations moindres que $\frac{1}{4}$ de degré ont été négligées. Supposons que l'état permanent soit indiqué

par une déviation de 8°, la variation négligeable représente la 32ᵉ partie de la grandeur qu'on mesure. Si maintenant on rend le système astatique du même galvanomètre plus parfait et qu'une déviation de 24° accuse l'état permanent, la variation négligeable devient la 96ᵉ partie seulement de la quantité qu'on évalue.

D'après la marche asymptotique que la formule d'Ohm assigne à la courbe qui représente les intensités successives du courant à l'extrémité d'un fil (*fig.* 8), il est clair que, dans le premier cas, si on a une intensité mt que l'on prend au lieu de l'intensité définitive nt, dont elle diffère de la quantité $mn = \frac{nt}{32}$; et si, dans le second cas, on ne commet plus qu'une erreur $n'm' = \frac{nt}{96} = \frac{nm}{3}$, les temps ot et ot' seront loin d'être égaux et différeront d'autant plus, que les quantités négligées présenteront entre elles de plus grandes différences.

On voit cependant que, dans les deux séries (6) et (7), il n'y a pas de différence sensible pour la durée de l'état variable.

Ce fait s'est toujours reproduit plus tard, toutes les fois que j'ai modifié la sensibilité d'un même galvanomètre, ou que j'ai substitué un galvanomètre à un autre.

La constance des nombres qui expriment la durée de l'état variable pour un même fil, placé dans des conditions identiques et la même pile, en changeant le degré d'approximation, paraissait d'abord contredire la loi théorique. Mais si, au lieu de se servir de la formule, tirée du Mémoire d'Ohm,

$$u = \frac{a}{2l}x + a\sum\left(\frac{1}{\pi i}\sin\frac{\pi i(l+x)}{l}\cdot e^{-\frac{k'\pi^2 i^2 t}{l^2}}\right),$$

dans laquelle le coefficient β qui exprime la perte par l'air est égalé à zéro, on discute au contraire la formule dans laquelle cette constante est conservée, et qui est moins

simple

$$u = \frac{1}{2} a \left(\frac{e^{\beta x} - e^{-\beta x}}{e^{\beta l} e^{-\beta l}} \right)$$

$$+ a \cdot e^{-k'\beta^2 t} \sum \left(\frac{i\pi \sin \frac{i\pi(l+x)}{l}}{i^2\pi^2 + \beta^2 l^2} \cdot e^{-\frac{k'\pi^2 i^2 t}{l^2}} \right) \text{(*)},$$

on voit que, dans chaque terme de la série, β^2 entre à la fois en dénominateur et comme facteur dans l'exponentielle.

D'un autre côté, les expériences montrent que la perte par l'air est sensible pour les fils télégraphiques, dont la surface s'élève à 7 ou 8 mille mètres carrés, d'où l'on peut affirmer que la valeur du coefficient β est très-notable. La perte par les poteaux s'ajoute à celle de l'air, et peut à ce point de vue produire le même effet. Dès lors la partie variable avec le temps, ou autrement la quantité placée sous le signe Σ, peut devenir négligeable, pour des variations de t qui, sans la présence de ce coefficient, ne permettraient pas de la négliger.

Ce fait peut se représenter graphiquement (*fig.* 8) par la courbe *ors*, qui atteint en *r* la droite *qs* parallèle à l'axe *ot*,

---

(*) Cette formule s'applique au cas, dont il s'agit ici, d'un fil isolé dans l'air, mis en contact avec une source électrique par l'une de ses extrémités et plongeant dans la terre par l'autre, bien que Ohm ait supposé son fil conducteur placé dans une condition un peu différente de celle-ci.

u exprime la tension ; a la force électromotrice ; l la longueur du fil ; k' sa conductibilité divisée par un coefficient γ qui indique une espèce de capacité électrique dont Ohm suppose l'existence ; i doit être remplacé par la suite des nombres entiers, pour produire les différents termes de la série que la formule représente. β est le coefficient de la perte par l'air ; e la base des logarithmes népériens ; x l'abscisse de la section du fil que l'on considère ; t le temps qui s'est écoulé entre le moment où la communication du fil et de la pile a été établie et l'instant où l'on examine la tension u.

Cette série est très-convergente, à cause de l'exponentielle négative. On n'en a pas l'intégrale générale ; Fourier n'a donné que des intégrales particulières de la formule, dont cette dernière est la reproduction, qui ne peuvent pas servir à la discussion complète.

sans s'approcher d'elle par une marche asymptotique, comme la courbe *omm'* s'approche de *pn'* (*).

Il serait bon d'examiner s'il en est autrement avec des conducteurs pour lesquels la perte par l'air est très-petite. Des fils d'un faible diamètre, comme $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de millimètre vernis à la gomme laque sur toute leur surface et présentant une longueur suffisante, conviendraient évidemment pour la solution de cette question.

Les séries (8), (9) et (10), dans lesquelles l'intervalle de dérivation a été porté de 180 à 480 mètres, qui représentent une résistance de 70 kilomètres de fil de ligne, manifestent une augmentation sensible dans la durée de l'état variable. Cette augmentation est en moyenne de 0″,0008 pour les trois expériences; je ne saurai dire si la grande résistance du fil y est pour quelque chose. La série (11), qu'on a obtenue à l'aide d'un tube plein d'eau légèrement acidulée, donne 0″,0180, le même nombre que précédemment. Pour faire complétement cette discussion, il faudrait au préalable connaître les lois de la propagation dans les bons conducteurs, et c'est précisément là l'objet des recherches présentes.

En résumé les séries (8), (9), (10) et (11) ne donnent qu'une différence moyenne de 0″,0006 sur un temps de 0″,0180, équivalente à la 30ᵉ partie de ce temps, pour des modifications *exagérées* dans la résistance de l'intervalle de dérivation.

Les séries (1) et (12) indiquent une augmentation dans la durée de l'état variable, pour une diminution dans le nombre des éléments. Ce point devant être bientôt traité en détail, je me borne ici à signaler le fait.

Durée de la dérivation. — Les différentes largeurs de la lame de dérivation ont été successivement essayées. Les

---

(*) La courbe *omm'* représente, abstraction faite de la perte par l'air, les intensités successives du flux électrique à l'extrémité B de la ligne, dans les conditions de l'expérience (1), p. 398. On a tenu compte de la perte par l'air, dans le tracé de la courbe *ors*.

lames de $\frac{1}{2}$ millimètre et 1 millimètre ont donné sensiblement les mêmes nombres, elles ont été remplacées par une seule lame de $\frac{2}{3}$ de millimètre. Celle de 2 millimètres a donné des nombres notablement différents; il en a été de même, à plus forte raison, des lames de 3 à 4 millimètres de largeur. Les nombres de ces expériences n'ont pas été conservés, mais j'ai constaté une différence, sans pouvoir dire dans quel sens elle s'est produite.

L'état permanent est en général déterminé pour des largeurs moyennes de la lame de charge qui mesurent environ 100°. Les angles sous-tendus par les lames de dérivation sont : lame de $\frac{2}{3}$ millimètre, 3°; 2 millimètres, 5°; 3 millimètres, 9°; 4 millimètres, 12°. En divisant chacun de ces nombres par 100, on a les fractions $\frac{1}{33}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{11}$, $\frac{1}{8}$, qui représentent la durée de la dérivation, relativement au temps qui s'écoule entre le moment de l'établissement du contact du fil et de la pile et le moment où le circuit de dérivation se ferme. On doit donc rester dans les proportions de $\frac{1}{33}$ au plus, ou même moins; dès que cette fraction n'est que $\frac{1}{33}$, elle est suffisamment petite. Les lames de 2, 3 et 4 millimètres ne servent que dans des cas particuliers, dans les expériences de l'induction par exemple, ou pour les fils très-longs.

Communications à la terre. — Je me suis servi de cinq communications à la terre différentes entre elles, pour les expériences que j'ai faites dans les bureaux de la station centrale de Paris; ce sont :

N° 1. Un fil aboutissant à des tuyaux qui conduisent les eaux dans la ville.

N° 2. Un fil portant une lame de fer-blanc à son extrémité et plongeant dans un puits.

N° 3. Un semblable fil, armé de même d'une lame de fer-blanc et enfoui dans le sol de la cour.

N° 4. Un fil aboutissant à un bloc de charbon de cornue enterré dans un jardin.

N° 5. Enfin un fil de ligne de 2 millimètres de diamètre, allant plonger dans la terre à la gare du chemin de fer du Nord.

Ces communications ont été essayées à l'aide d'une boussole des tangentes et d'un élément Bunsen. La première est de beaucoup la meilleure; puis après elle vient la seconde, qui est encore très-bonne; après celle-ci, la troisième. La quatrième et la cinquième s'équivalent à peu près, mais elles transmettent moins bien que la troisième, et à plus forte raison que les deux premières.

Le pôle négatif de la pile était d'une manière permanente en communications avec le fil n° 1 ; c'était le moyen le plus sûr d'avoir une forte déviation à l'extrémité B du fil de ligne. J'ai bien des fois changé, dans une même séance, le fil de terre T′ auquel aboutit cette même extrémité, sans remarquer d'autres différences que celles qui rentrent dans les erreurs d'observation.

La communication à la terre n° 1 n'est séparée, dans le sol, des n°s 2, 3 et 4 que par une distance qui peut varier de 5 à 30 mètres; malgré cela, dans l'expérience ordinaire dont le type est indiqué *fig.* 2, j'ai toujours eu les mêmes nombres en substituant l'un de ces fils n° 2, 3 ou 4 à l'autre, ou en me servant du fil n° 5, qui aboutit à la gare du Nord, à une distance en ligne droite de 3000 à 4000 mètres. Au contraire, le courant est revenu d'un fil à l'autre, en disposant dans une cave, dont le sol est sec, plusieurs fils, portant chacun à leur extrémité un charbon de cornue, et en humectant les points où ils aboutissaient au sol. Il faut ajouter aussi que la disposition des murs de la cave facilitait ces retours du courant.

En résumé, la distance relative des points où les fils de

terre vont plonger dans le sol est indifférente, il n'y a pas de *retour par la terre*, dès que cette distance est portée à 5 ou 6 mètres, pourvu que le terrain soit humide; mais il sera toujours mieux, quand on le pourra, de porter cette distance à 15 ou 20 mètres.

Isolement des lignes. — Toutes les lignes ne sont pas également bien isolées, les lignes anciennes perdent beaucoup plus que les nouvelles. L'Administration a récemment introduit des perfectionnements importants dans le mode de suspension des fils, et les lignes que l'on fait actuellement sont bien préférables aux anciennes. Le nombre des poteaux a été considérablement réduit, et le fer recouvert d'un émail isolant a été substitué au fer galvanisé, comme support immédiat des fils.

L'isolement a été constaté de deux manières différentes. 1°. Le pôle négatif de la pile étant en communication avec la terre, son pôle positif est mis, par l'intermédiaire du fil de la boussole des tangentes G, en contact avec l'un des bouts du fil de ligne, lequel est isolé par son autre extrémité (*fig.* 9). Si le fil ne perdait rien, l'aiguille recevrait une première impulsion pendant qu'il se charge, puis retomberait au zéro. En général, il arrive au contraire que le fil perd une fraction notable du courant, soit par l'air, soit par les supports, quelque précaution que l'on prenne pour l'isoler, et la déviation qu'on obtient ainsi donne une idée de la perte.

2°. La boussole G est placée successivement en A et en B (*fig.* 9), B communiquant à la terre; la déviation en A est généralement plus grande que celle en B, et la différence des intensités correspondantes représente la perte. Les nombres suivants ont été pris le 21 mai 1860, à 10 heures du soir, sur la ligne de Paris, le Mans, Lizieux, Paris, fils omnibus avec 66 éléments Bunsen; le temps était beau et l'air très-calme.

Courant allant par le Mans et revenant par Lizieux :

Perte dans la disposition indiquée en premier lieu...	13°	4
Même disposition, de plus l'extrémité B communique avec la terre.....	23°	7
La boussole est placée à l'extrémité B du fil.....	20°	6

La seconde colonne contient les intensités relatives exprimées en nombres simples.

Quand le courant allait par Lizieux et revenait par le Mans, la boussole donnait les indications suivantes : 23°, 36° et 20°. Les intensités relatives exprimées comme précédemment sont 7, 13 et 6.

La perte par l'air et les supports est donc assez grande; dans le dernier cas, elle s'élève à la moitié du courant total.

En choisissant, sur la même ligne, certains fils mieux isolés que les autres, j'ai eu, pour la durée de l'état variable, des nombres plus petits.

Ordinairement, l'une des extrémités perd plus que l'autre. Il était intéressant de voir si la durée de l'état variable changerait avec la direction du courant dans un même fil. Le 10 mars le courant de 20 éléments Bunsen donnait 0″,0244 pour la durée de l'état variable, lorsqu'il parcourait la ligne précédente, fils omnibus, en allant par le Mans et revenant par Lisieux, l'état permanent étant indiqué par une déviation de 33°. On obtenait encore le même nombre 0″,0244, en faisant marcher le courant en sens opposé, et dans ce cas on avait une déviation de 30° pendant l'état permanent. Il faudrait sans doute des différences plus grandes dans l'isolement des deux extrémités du fil, pour que les nombres ne fussent pas les mêmes aux deux extrémités de la ligne, si toutefois cette inégalité d'isolement peut modifier la durée de l'état variable.

Le 25 septembre 1859, nous avons observé, M. Burnouf

et moi, un phénomène singulier sur la ligne de Nancy, Paris, Troyes, Vesoul, Nancy, d'environ 890 kilomètres. Un galvanomètre dont nous avions diminué à dessein la sensibilité, a été placé entre le fil et le pôle positif d'une pile de Daniell, de 92 éléments, comme dans la *fig.* 9. Le fil étant isolé par l'autre bout, le galvanomètre donnait une déviation de 52°,5, puis quand on fermait le circuit à cette autre extrémité, il donnait encore la même déviation. Cet essai paraissait indiquer que le fil perdait, sur toute son étendue, tant par l'air que par les poteaux, la totalité du courant. Il était donc probable que le galvanomètre placé à l'extrémité B du fil ne présenterait qu'une déviation très-faible, si ce n'est nulle. Notre surprise a été très-grande de voir qu'au contraire il déviait de 37°,5. Bien que ce galvanomètre n'ait pas été gradué, il est clair qu'il arrivait à l'extrémité du fil une assez grande partie du courant. Cette expérience, faite à 3 heures de l'après-midi, a été répétée à 10 heures du soir. En opérant comme il vient d'être dit, nous avons eu 46° pour le fil isolé, et encore 46°, sans mouvement sensible de l'aiguille, lorsque le bout du fil était mis en communication avec la terre. Le galvanomètre placé à l'extrémité du fil opposée à celle par où entre le courant, donnait 14°. Les mêmes essais, en faisant marcher le courant en sens contraire dans le fil, allant par Vesoul, et revenant par Paris, ont donné de la même manière les trois nombres 51°, 51°, 24°. Nous avons, à d'autres moments, répété cette même expérience, qui a toujours produit le même résultat. D'ailleurs elle n'a réussi que sur cette ligne, qui est une des plus anciennes, et l'une de celles dont la reconstruction s'effectue en ce moment. Il nous semble difficile d'expliquer cette particularité par les lois connues des courants dérivés.

Choix du fil de ligne. — Il est difficile d'avoir une ligne télégraphique qui puisse servir aux expériences délicates dont le but est de faire connaître la loi de propagation des

courants; les besoins du service des dépêches les rend généralement impraticables pendant le jour; ce n'est qu'à partir du commencement du service de nuit, à 9 heures du soir, qu'il devient possible d'opérer sur quelques fils moins occupés que les autres. On doit éviter de se servir d'une ligne composée de deux fils marchant sur les mêmes poteaux et réunis à leurs extrémités. L'induction que l'une des moitiés du circuit exerce sur l'autre trouble complétement les résultats. Ces phénomènes d'induction d'un fil à l'autre ont été constatés par M. Burnouf et par moi, en 1854, sur les fils aboutissant à Toulouse (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 536). Quand les poteaux sont un peu humides, il s'établit des dérivations venant des fils voisins qui troublent les résultats autant que l'induction. Il faut donc choisir un circuit allant par une ligne et revenant par une autre; et même dans ce cas les expériences deviennent impossibles, dès qu'un fil placé sur les mêmes supports transmet une dépêche; l'induction et la dérivation produisent des perturbations telles, que l'aiguille ne reste jamais immobile.

Les deux extrémités du fil qui a servi à nos expériences de Nancy se trouvaient sur les mêmes poteaux jusqu'à Blainville, à une distance de 24 kilomètres; cependant elles n'étaient pas très-rapprochées l'une de l'autre, et nous n'avons pas été gênés par l'induction. Il paraît difficile d'attribuer les trois degrés de déviation, qu'on obtenait avec des rotations très-rapides (p. 413), à une influence de cette nature. Ces difficultés ne sont pas les seules que l'on rencontre. Le mauvais état de l'atmosphère entrave le plus souvent ces expériences, et sous le climat de Paris, il est rare de trouver un temps favorable. Il faut que le ciel soit pur sur une très-grande étendue de pays. Dès qu'il est couvert, il arrive souvent qu'un nuage se résout en une pluie plus ou moins abondante, sur l'un des points de ce long circuit de 500 à 600 kilomètres. En outre, l'air

doit être tranquille, sans cela la perte varie à chaque instant; l'atmosphère, lorsqu'elle présente un mouvement rapide et irrégulier, enlève une partie plus ou moins notable de l'électricité dont le fil est chargé, ce qui occasionne des variations incessantes dans la déviation de l'aiguille. L'année pluvieuse de 1860 a été très-peu propice à mes expériences; il m'est arrivé d'attendre plusieurs mois, pour trouver toutes ces conditions favorables réunies.

L'évaluation de la longueur des fils n'est pas sans difficultés. Les lignes télégraphiques suivent en général les chemins de fer, et la distance kilométrique des diverses stations par où passe le fil, peut servir à déterminer cette longueur. Il faut toutefois tenir compte de la chaînette que chaque portion du conducteur fait entre ses deux points de suspension. Or il arrive souvent que l'excédant de longueur, provenant de la courbe que le fil affecte sous l'influence de la pesanteur, est à peu près compensée par la forme polygonale que présente sa projection sur un plan horizontal, chacun des côtés du polygone étant plus court que l'arc qu'il sous-tend sur la voie ferrée. Dans bien des cas, la longueur de cette dernière peut servir de mesure à la longueur du fil.

A Paris, la station centrale est reliée aux lignes des gares de chemin de fer par des fils de 2 millimètres de diamètre, dont on doit tenir compte. Sans que la loi des fils semblables soit démontrée, on peut prendre le double de la longueur de ce fil de 2 millimètres, pour la joindre à la longueur kilométrique de la voie ferrée; l'erreur que l'on fait de cette manière doit être trop faible pour altérer les résultats.

Le diamètre des fils de fer des lignes télégraphiques est de 4 millimètres. Cependant il existe, par intervalles, des fils de 3 millimètres. L'évaluation rigoureuse des dimensions du long conducteur présente donc de grandes difficultés. La connaissance précise de ces éléments n'est heu-

reusement pas nécessaire pour ces premières recherches, où il s'agit seulement de connaître quelles sont les causes qui font varier la durée de la propagation dans un même fil. Je donnerai plus loin quelques nombres obtenus sur des fils de longueur différente, sans chercher, pour le moment du moins, à en déduire des lois rigoureuses.

Courants dans le fil isolé. — Dès nos premières expériences de Nancy, nous avons eu la précaution d'observer, avant de nous mettre à l'œuvre, l'état électrique du fil isolé sur ses poteaux, et sans communication à la terre. Il suffit, pour cette observation, de fixer les deux extrémités du fil de ligne aux deux bouts du fil d'un galvanomètre.

On a de cette manière un long circuit isolé composé du fil de ligne et du fil du multiplicateur. Ces essais nous ont appris que les fils sont toujours parcourus par de faibles courants dont l'intensité et le sens changent à chaque instant. L'aiguille du galvanomètre marque 10°, 15° et 20° d'un côté, elle oscille un instant de 15° à 20°, pour retomber au zéro, puis recommencer la même excursion dans un sens ou dans l'autre, et cela en quelques secondes. Souvent cette déviation est plus stable, et c'est alors qu'elle gêne le plus les expériences : car si l'aiguille reste pendant quelque temps au 15e degré de déviation dans un sens, il arrive toujours au bout de huit ou dix minutes, qu'elle retombe au zéro, pour retourner au point d'où elle est partie, ou pour passer de l'autre côté.

Les oscillations dont j'ai parlé en premier lieu sont plus rapides, d'où il suit que, le sens de ces faibles courants changeant plusieurs fois par minute, leurs effets sur l'expérience finissent par s'annuler. M. Bergon a rapproché avec raison ces courants de ceux que produisent les aurores boréales, il pense que c'est en petit le même phénomène, dans des proportions trop faibles pour produire le météore. J'ai eu au mois de février dernier l'occasion d'observer, dans un *fil isolé*, les courants d'une aurore boréale

qu'on avait annoncée de Stockholm la veille, et qui agissaient avec assez d'intensité pour faire marcher les sonneries. Je suis resté convaincu que ces courants offrent beaucoup d'analogie avec ceux qu'on observe dans les fils télégraphiques, avec cette différence que les courants dus aux aurores boréales sont beaucoup plus intenses. Dans l'observation dont je parle, l'aiguille du galvanomètre était déviée à 60°, 70°, et même 80°; plusieurs fois elle a frappé la petite tige qui limite le mouvement de l'aiguille à l'angle droit.

L'induction et la dérivation dues à des courants voisins produisent des mouvements irréguliers, énergiques, brusques et saccadés de l'aiguille, qu'il est impossible de confondre avec ceux que je viens de décrire, qui se traduisent par des oscillations molles autour d'un certain point.

Les faibles courants qui parcourent constamment les fils nous avaient, à Nancy, paru présenter une certaine périodicité; ils étaient très-faibles jusqu'à 11 heures du soir, et à ce moment leur intensité augmentait subitement. A Paris, je les ai toujours vus presque aussi intenses à 9 heures du soir que plus tard dans la nuit. Lorsqu'ils ne produisent qu'un mouvement lent d'oscillation de 15 à 20° à droite ou à gauche, l'erreur qu'ils apportent dans les expériences est négligeable. En effet, quand l'état permanent est accusé par une déviation de 20°, chacun de ces courants, se trouvant, par la courte durée de la dérivation, réduit à la $\frac{1}{180}$ partie de ce qu'il est, ne produit au plus qu'une différence maximum de $\frac{2}{9}$ de degré; on voit d'après cela qu'on peut compter sur une différence de $\frac{1}{4}$ de degré dans la déviation de l'aiguille. Cependant les expériences ont encore de la valeur, lors même que cette déviation ne peut être évaluée qu'à $\frac{1}{2}$ degré près.

III. — Influence de l'énergie de la pile sur la durée de l'état variable.

Les séries (12) et (1), p. 418, obtenues avec 20 éléments Bunsen, donnent, pour la durée de l'état variable, 0″,021, au lieu du nombre 0″,018 de la série (11), qui a été déterminée avec 60 éléments semblables, toutes les autres conditions expérimentales étant identiques.

Ce fait, que j'ai observé le 3 février 1860 pour la première fois, conduit naturellement à chercher si le nombre, la dimension et la force électromotrice des éléments, ou autrement la tension et la force de propagation de la pile, ont une influence réelle sur le temps qu'il faut au courant, pour acquérir son intensité définitive dans toute la longueur du fil.

Pour résoudre cette question, j'ai dû comparer entre elles les expériences dans lesquelles les conditions sont les mêmes, sauf la tension et la surface de la pile. Quand j'ai comparé des piles qui ne présentent pas le même nombre d'éléments, j'ai tenu compte de leur résistance, lorsqu'elle était assez grande relativement à celle du circuit, comme cela arrive pour la pile de Daniell. Mais lorsque je me suis servi de la pile de Bunsen, j'ai pu négliger la résistance, parce qu'elle est comparativement assez faible pour n'exercer aucune influence sensible sur les résultats.

Les six groupes qui suivent comprennent chacun des expériences faites pendant la même nuit, et dans lesquelles la seule condition qui ait varié est la tension, le nombre et la surface des éléments de la pile

1. Ligne de Paris, Tours, le Mans, Paris, de 550 kilomètres environ. — 3 février : pas de vent; temps assez sec; température un peu inférieure à zéro.

20 éléments Bunsen . . .	0″,021	20 élém. à surface triple	0″,021
60 éléments	0″,018		

2. Ligne de Paris, Lizieux, Caen, le Mans, Paris. — 6 février : air un peu humide; ciel pur; vent assez fort; température voisine de zéro.

20 éléments Bunsen . .	0″,024	60 éléments	0″,021
40 éléments.	0″,022	80 éléments.	0″,020

Il y a eu quelque incertitude pour savoir si cette ligne passait réellement par Caen. Il est possible qu'elle ne soit autre que la suivante, qui est de 570 kilomètres. Les déviations de l'aiguille ont été assez stables, bien que par moments des oscillations aient obligé d'interrompre l'expérience.

3. Ligne de Paris, le Mans, Alençon, Lizieux, Paris, de 570 kilomètres, fils omnibus. — 12 février : air froid et sec; grand vent; courants naturels, dans le fil isolé, de 15 à 20°.

10 éléments Bunsen . .	0″,022	60 éléments	0″,015
20 éléments.	0″,019	80 éléments.	0″,013
40 éléments.	0″,017		

L'action du vent sur les fils a produit de l'incertitude, surtout pour les nombres correspondants à 60 et 80 éléments. Les trois premiers nombres ont été déterminés assez régulièrement.

4. Même ligne. — 3 mars : ciel assez beau ; température douce de 8 à 10°. Il a plu pendant la nuit précédente.

20 éléments Bunsen . .	0″,025	40 éléments.	0″,024

5. Même ligne, fils omnibus. — 3 mai : temps très-beau, ciel très-pur; air calme; température de 10 à 12°. Les fils perdent cependant beaucoup.

150 éléments Daniell. .	0″,022	44 éléments Bunsen...	0″,021
75 éléments Daniell. .	0″,023		

6. Même ligne, fils directs. — 5 mai : isolement meilleur que précédemment. Mêmes conditions atmosphériques.

66 éléments Bunsen...	0″,018	150 éléments Daniell..	0″,018
44 éléments Bunsen...	0″,020	75 éléments Daniell..	0″,020

La nature des fils n'a pas été mentionnée pour les groupes 1, 2 et 4. Il est probable que les lignes étaient composées par moitié de fils directs et de fils omnibus. Dans la plupart de ces expériences, le courant naturel était d'environ 15°, et l'aiguille passait en quelques secondes d'un côté à l'autre de la ligne du zéro, ce qui était une condition très-favorable.

On voit que l'*augmentation* du nombre des éléments de la pile a toujours produit une *diminution* dans la durée de l'état variable de $\frac{1}{10}$ à peu près, pour une différence du simple au double dans le nombre des couples de la pile. L'effet de l'augmentation du nombre des éléments n'est donc pas douteux : *la durée de l'état variable diminue quand la tension de la pile augmente ;* mais ces variations sont loin d'être inversement proportionnelles l'une à l'autre.

Le groupe 1 montre que la surface de la pile peut tripler, sans que la durée de la propagation change sensiblement. Cette expérience a été répétée en ne chargeant d'abord la pile que très-faiblement, avec la cinquième partie des liquides qu'elle contient ordinairement.

Le 5 juillet, les fils directs passant par le Mans, Lizieux, donnaient, avec 22 éléments Bunsen faiblement chargés au cinquième, le temps 0″,021 ; les mêmes éléments, chargés comme à l'ordinaire, ont donné au même moment 0″,017. Le 8 juillet, avec la même ligne, et dans les mêmes conditions, j'ai eu les nombres 0″,0212 et 0″,0175. Il résulte de là, qu'une réduction de la surface des éléments, quand elle

est assez considérable, augmente la durée de l'état variable. Cette augmentation du temps ne peut pas être attribuée à la résistance plus grande de la pile, qui est, pour un élément faiblement chargé, de 300 mètres de fil de ligne; ce qui fait une résistance de 5000 mètres environ en plus dans ce dernier cas, quantité trop faible pour influencer sensiblement la durée de la propagation.

Le 25 février, une pile de 20 éléments Bunsen, chargée avec de l'acide nitrique très-affaibli par un usage prolongé, a donné avec le même fil 0″,0215. En remplissant les vases poreux par de l'acide nitrique qui n'avait pas encore servi, la durée de l'état variable est devenue 0″,0200. La boussole des tangentes a montré, en faveur des éléments chargés avec de l'acide nouveau, une faible augmentation de tension; d'un autre côté, la lumière avait acquis une intensité très-grande, ce qui indiquait que la force de propagation avait reçu un plus grand accroissement que la tension. On doit donc, dans ce cas, attribuer la diminution dans le nombre qui exprime le temps, plutôt à l'augmentation dans la quantité d'électricité qu'à un accroissement de tension.

D'ailleurs, quand on prend un plus grand nombre d'éléments, on augmente en même temps la tension et la quantité absolue d'électricité que la pile peut produire dans un temps donné. La grande résistance du fil de 570 kilomètres fait que la diminution dans la durée de l'état variable est plus facile à constater, pour une augmentation du nombre des éléments que pour un accroissement de leur surface. La proposition précédente peut donc s'énoncer autrement: *la durée de l'état variable diminue, quand l'énergie de la pile augmente;* en désignant abréviativement, par *énergie* de la pile, la quantité absolue d'électricité qu'elle peut fournir dans l'unité de temps, en considérant la tension et la quantité.

Dans le groupe 6, 150 éléments Daniell ont donné le même temps que 66 éléments Bunsen. Ces derniers ont une

force électromotrice qui est les 0,6 de celle des premiers, et si, au lieu de 110 éléments Daniell, qui équivalent en tension à 66 éléments Bunsen, il en a fallu 40 de plus, cela tient à la grande résistance des éléments Daniell, qui a pu produire un effet équivalent à une augmentation de longueur. La faible propagation de cette pile doit aussi être prise en considération.

Influence d'une dérivation. — Les faits d'observation qui précèdent m'ont conduit naturellement à examiner si une cause quelconque, capable de produire une diminution dans la tension de la pile, entraîne une augmentation dans la durée de l'état variable.

Une dérivation permanente du pôle positif de la pile à la terre amène nécessairement une diminution de la tension et de la quantité, en déversant dans le réservoir commun une partie de l'électricité, à mesure que la pile la produit.

Le 5 mai, sur les fils directs de la ligne du Mans, Lizieux, avec 66 éléments Bunsen, et par les mêmes conditions atmosphériques que le 3 mai (groupe 5), on avait, pour la durée de l'état variable, aux deux extrémités de la ligne, 0″,018. Une dérivation à la terre du pôle de la pile par le fil de terre n° 5, ne produisit pas d'effet sensible, tandis qu'en remplaçant cette communication à la terre par le fil n° 3, ce temps a été porté à 0″,021.

La veille, 4 mai, par un temps très-beau, une expérience semblable a été faite avec les fils omnibus de la même ligne. On a diminué la tension de 150 éléments Daniell, en ajoutant de l'eau faiblement acidulée dans les deux compartiments; la durée de l'état variable a été 0″,030. Une dérivation à la terre du pôle positif de la pile, par le fil n° 5, a porté ce temps à 0″,033, et en remplaçant ce fil par le n° 3, le nombre est devenu 0″,041.

Dans ces quatre expériences, la pile communiquait à la terre par ses deux pôles. La communication du pôle négatif par le fil n° 1 était la meilleure; celle du pôle po-

sitif était incomplète, et l'excédant du flux électrique parcourait le fil de ligne, dont l'extrémité B aboutissait au fil de terre n° 2. Les trois dernières expériences manifestent *une augmentation, dans la durée de l'état variable, qui est d'autant plus grande, que la dérivation à la terre est mieux établie.*

Il ressort évidemment de la comparaison des expériences du 4 et du 5 mai, que, pour la même dérivation du pôle de la pile à la terre, les nombres augmentent d'autant plus, que la force de propagation de la pile est plus faible ; elle est de $\frac{1}{6}$ pour la pile de Bunsen, de $\frac{1}{3}$ pour la pile de Daniell et la même dérivation à la terre, par le fil n° 3.

Cette observation s'accorde avec celles qui précèdent, car il est certain que la tension et la quantité doivent baisser plus pour la pile de Daniell que pour celle de Bunsen, qui produit dans le même temps une quantité d'électricité bien plus considérable. Si, dans la première expérience du 5 mai, le temps observé n'a pas varié sensiblement, cela tient à ce que la pile de Bunsen produisait une assez grande quantité d'électricité, pour que la perte qu'elle faisait, par la communication imparfaite à la terre du fil n° 5, ne fût pas appréciable.

Charge antérieure du fil. — D'après les données qui précèdent, il est évident que toutes les fois qu'on augmentera le travail que la pile doit effectuer pour amener l'état permanent du courant, la durée de l'état variable deviendra plus grande. C'est ce qui devra arriver si, par exemple, au lieu de ramener le fil à l'état naturel après chaque contact avec la pile, on lui donne une charge de nom contraire. L'expérience a confirmé cette déduction.

Le 3 mars, avec la ligne du groupe 5, et dans les mêmes conditions expérimentales, 150 éléments Daniell donnaient, quand le fil se déchargeait par les deux bouts, $0'',023$; en chargeant dans l'intervalle des contacts le fil de ligne avec

le pôle de nom contraire d'une pile de 20 éléments Bunsen, le nombre est devenu 0″, 038, et en chargeant avec le pôle de même nom, 0″, 018.

Etat hygrométrique de l'air. — Il a paru résulter de la comparaison des expériences faites sur la même ligne, avec la même pile, dans des conditions atmosphériques diverses, que la durée de l'état variable augmente quand l'air devient humide, et diminue lorsqu'il contient moins de vapeur d'eau. Ce fait concorde avec le précédent, car l'action de l'air humide doit être équivalente à celle que produiraient un grand nombre de faibles dérivations. Cependant il est difficile d'avoir, à deux époques différentes, le même fil sur des supports également bien isolants, avec le même courant naturel très-faible, de façon qu'il n'y ait d'autre changement que celui qui peut provenir de la perte plus ou moins grande par l'air humide. J'attendrai donc, avant de me prononcer définitivement sur ce point important, d'avoir un nombre suffisant d'expériences, faites aux époques extrêmes de l'année, par un air *très-sec* et par un air *très-humide*. Encore faudra-t-il examiner, dans cette occasion, si le changement de conductibilité qui suit une variation de température peut exercer une influence appréciable.

Considérations générales.

La théorie et l'expérience indiquent que *la durée de l'état variable est proportionnelle au carré de la longueur et inversement proportionnelle à la section, pour des fils de même nature et de dimensions différentes.*

Soient l, s, d et l', s', d' les longueurs, sections et diamètres de deux fils formés avec le même métal et de dimensions différentes; t et t' les durées de l'état variable. On aura, d'après la loi énoncée $t = \frac{l^2}{s}$, $t' = \frac{l'^2}{s'}$; on peut substituer à s et à s' les carrés des diamètres respectifs et on

aura $t = \frac{l^2}{d^2}$, $t' = \frac{l'^2}{d'^2}$. Si l'on veut que $t = t'$, il viendra $\frac{l^2}{d^2} = \frac{l'^2}{d'^2}$, d'où l'on déduit $\frac{l}{d} = \frac{l'}{d'}$; ou bien en langage ordinaire : *La durée de l'état variable du courant est la même, pour des fils formés avec une même substance et géométriquement semblables entre eux.*

Ohm admet implicitement que, par la fermeture du circuit, la tension ne diminue point dans la section où se développe la force électromotrice. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que la source électrique puisse réparer, à chaque instant, la perte de tension qui est la conséquence du flux électrique, quelque grand qu'il puisse être. Cela revient à supposer que la source électrique produit, dans un temps très-court, une quantité d'électricité infiniment grande.

Bien que l'électricité à faible tension de la pile soit propagée en très-grande quantité, elle n'est pas plus infinie que le poids du zinc qui entre en dissolution par l'effet de la fermeture du circuit. Le travail extérieur que la pile peut produire est limité comme la masse des éléments qui se combinent dans le couple voltaïque. Pour les actions électrolytiques, M. Despretz a démontré, par des expériences rigoureuses, qu'il y a égalité entre le travail extérieur et le travail intérieur de la pile.

Les faits que j'ai exposés dans ce troisième chapitre établissent que la durée de l'état variable change avec la quantité absolue d'électricité que la pile produit dans un temps donné. Il faut donc, quand on emploie un même fil, faire entrer en ligne de compte la quantité d'électricité que la pile peut céder dans l'unité de temps.

La question réciproque vient se placer ici naturellement : étant donnée une pile qui produit une quantité *connue* d'électricité, la loi des fils semblables, qui a été basée sur l'hypothèse d'une source électrique infinie , sera-t-elle vérifiée pour des dimensions quelconques des fils, ou bien

devra-t-on faire entrer en considération la *masse* des conducteurs, quand il s'agit, comme cela a toujours lieu, d'une source électrique déterminée et d'une production limitée?

Cette question, que je me borne à poser en ce moment, ne pourra recevoir de solution que par des expériences nombreuses, faites sur des conducteurs métalliques de dimensions très-variées, et disposés de telle manière, que les causes d'erreur provenant, soit de la perte par l'air, soit de l'induction par les corps voisins, puissent être connues, ou éliminées par l'expérience elle-même.

IV. — Charge et décharge électrique du fil télégraphique.

Tant que l'état permanent n'est pas établi, la charge électrique que retient le fil conducteur varie évidemment avec la durée de son contact avec la pile, et l'on comprend à priori que cette charge reste constante dès qu'on a atteint la durée de l'état variable. C'est en effet ce que l'expérience confirme.

Pour étudier les variations que présente la charge pendant la propagation du courant, il suffira de mettre l'extrémité A du fil de ligne en contact avec le ressort R et avec la lame de décharge G (*fig.* 4) en l'amenant au ressort G″; d'isoler l'autre extrémité, puis de fixer le pôle de la pile en C″. Enfin on fera communiquer le ressort G″ à la terre par un fil sur lequel on placera, soit une boussole des tangentes à long fil, soit un galvanomètre, en ne prenant qu'une faible dérivation, à cause de la sensibilité de l'instrument et de la quantité considérable d'électricité qu'il recevrait dans ce cas. On aura soin d'ailleurs d'isoler la lame D de décharge.

Lorsque le cylindre tourne, le fil se charge pendant un temps qui augmente quand on pousse le ressort des parties étroites vers les parties larges de la lame de charge. Puis,

après que le contact du fil et de la pile a duré un temps connu, le fil de ligne se décharge dans la terre par l'extrémité qui a reçu le courant à travers la boussole ou le galvanomètre uni au fil dont il reçoit la dérivation.

L'expérience a été faite le 5 juillet, sur la ligne du Mans, Lizieux, de 570 kilomètres, fils directs, par une température de 12° à 13°, et des conditions atmosphériques très-favorables; le galvanomètre a donné les déviations suivantes :

Temps.	14	29	44	59	79	97	110	130	150	160	180	200	220	240	250
(16)	5°,5	7°	7°,5	8°,5	9°,2	9°,2	9°,7	10°	10°	10°,7	11°	11°	11°	11°	11°
(17)	5	5	5,5	6,2	6,5	6,5	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
(18)	7	11	14	16	17,5	19	20,5	21,5	22,5	23,7	24,2	24,5	24,7	25	25
(19)	6,5	10,2	12	13	14,5	15	16	16	16,5	17	17	17	17	17	17

La série (16) a été obtenue avec 22 éléments Bunsen, chargés avec de l'acide nitrique qui n'avait pas encore servi et qui donnaient 0″,017 pour la durée de l'état variable. La série (18) provient de 150 éléments Daniell, faiblement chargés, qui donnaient le temps 0″,021. On voit d'après ces nombres que *la charge électrique du fil augmente graduellement avec la durée du contact de la pile, et qu'elle atteint son maximum, après un temps égal à celui qu'il faut pour l'établissement de l'état permanent.*

Les séries (17) et (19) ont été déterminées quand l'extrémité B du fil communiquait avec la terre. Dans ce cas, il faut un temps plus court pour arriver au maximum de charge électrique. Ce fait indique évidemment que la charge de la partie du fil qui avoisine l'extrémité B a peu d'influence sur la quantité d'électricité qui se déverse par A. Le maximum de charge de la partie du fil qui est voisine de la pile se trouve atteint plus rapidement, comme cela arriverait avec un fil plus court; et le temps qu'il faut est d'autant plus réduit, que la force de propagation de la pile

est plus grande. Cette réduction est de $\frac{60}{100}$ pour la pile de Bunsen et de $\frac{66}{100}$ pour la pile de Daniell. Ici encore l'énergie de la pile se traduit par une diminution dans le temps nécessaire à l'accomplissement d'un travail déterminé.

Durée de la décharge du fil. — Il vient d'être démontré que le fil atteint son maximum de charge électrique au moment où l'état permanent s'établit. La durée de l'état variable est donc le temps qui est nécessaire pour la charge complète. La question réciproque vient naturellement se placer ici : quel est le temps qu'il faut pour la décharge du fil ?

Dans nos expériences de Toulouse, M. Burnouf et moi nous avions constaté que le fil perd l'électricité moins vite qu'il ne la prend, et qu'il met un temps fort long pour revenir complétement à l'état naturel. Des études nouvelles sur ce sujet ont confirmé ce que nous avions vu en 1854, et maintenant la question peut être posée en termes plus précis, de plusieurs manières; je m'arrêterai ici à deux principales.

1°. Le fil reçoit le courant par son extrémité A, au moyen de la lame D; l'autre extrémité est isolée. Après que le contact a duré un temps plus que suffisant pour que le maximum de charge s'établisse, le bout A du fil, primitivement en contact avec la pile, est mis en communication avec la terre par la lame de charge C à laquelle aboutit un fil de terre. L'extrémité B du fil reste isolée jusqu'à ce que la lame de dérivation vienne mettre un autre fil de terre contenant un galvanomètre en contact avec elle pendant le temps ordinaire que dure la dérivation, c'est-à-dire pendant $\frac{1}{2000}$ de seconde environ. En augmentant le temps qui s'écoule entre le moment où, le contact du fil et de la pile cessant, la décharge a commencé, et le moment où le

galvanomètre a touché l'extrémité B de la ligne, on a des déviations de plus en plus faibles. Voici les résultats d'une expérience faite le 5 juillet, sur les mêmes fils que précédemment, avec 22 élements Bunsen :

Temps.	2	19	30	48	69	83	106	109	137	151	172	193	209	229	249
(20)	74°	72°	70°,5	66°,5	60°	52°	45°	37°	30°	26°	21°	19°	17°	13°	10°

Pour mieux comparer le temps qu'il faut pour décharger le fil avec celui qui est nécessaire pour le charger, le galvanomètre a été introduit, non plus dans la continuité du fil de terre, mais dans une dérivation, en prenant pour intervalle de dérivation le fil de fer de $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre qui sert à l'expérience normale de la durée de l'état variable. Alors, pour que la dérivation tombât à 0°,25, il a fallu que le fil fût déchargé par le bout A, pendant un temps 0″,071, qui est 4,2 fois plus grand que le temps nécessaire à la charge complète. Au même moment, l'expérience montrait qu'il fallait seulement 0″,0002 de durée de contact du fil et de la pile pour que le galvanomètre donnât une déviation de 0°,25. On peut négliger le temps 0″,0002 quand on le compare à 0″,0170; l'expérience peut donc s'énoncer en ces termes : A l'extrémité B du fil, il faut un temps de 0″,0170 pour que le galvanomètre passe de la déviation 0°,25 à 12°,50 qui convient à l'état permanent, tandis qu'il faut un temps quatre fois plus long pour que cette déviation retombe à 0°,25.

2°. Le fil est mis, comme tout à l'heure, en contact par son bout A avec la pile, pendant un temps plus que suffisant pour que le courant devienne permanent. L'extremité B est constamment à la terre, et quand le contact avec la pile est supprimé, le fil se décharge par cette même extrémité. Le galvanomètre alors n'est introduit dans la dérivation qu'après des temps plus ou moins longs, à partir du moment où le contact de la pile a cessé. Le temps que

dure la dérivation est toujours de $\frac{1}{2000}$ de seconde environ. C'est dans ces conditions que s'effectue la décharge, pendant la transmission des dépêches télégraphiques. Le résultat n'a pas différé beaucoup de celui de l'expérience précédente.

Temps.	30	50	80	110	143	175	211	250	625
(2t)	7°,5	5°,5	5°	4°	3°	2°,5	2°,25	1°,6	0°,25

Le temps 0″,0625 est 3,4 fois plus grand que 0″,0170; ici le rapport est un peu moindre, la décharge paraît s'effectuer plus rapidement; mais il faut considérer que, dans le cas précédent, le galvanomètre est introduit à l'extrémité du fil opposée à celle qui se décharge. D'après ces deux résultats, et après avoir précisé la question ainsi que je viens de le faire, on peut dire que pour ce fil de 570 kilomètres et 22 éléments Bunsen la *décharge* dure environ 4 fois plus que la *charge*.

Perte par l'air et par les supports. — Dans la première variété de ces expériences sur le temps que dure la décharge, j'ai supprimé le fil qui mettait en communication la lame C avec la terre, en sorte que la ligne ne perdait sa charge électrique que par l'air et par les supports. J'ai obtenu encore dans ce cas, à mesure que le temps augmentait, une série décroissante, mais moins rapide que la précédente. Ainsi, en partant du temps 2 jusqu'au temps 249, la déviation tombe de 74° à 10°, quand l'extrémité A du fil est mise en contact avec un fil de terre; elle ne tombe plus que de 56 à 22°, quand ce fil de terre est supprimé. Il résulte de là que, dans un temps même assez court, la quantité d'électricité que le fil perd par l'air et par les supports est très-considérable.

Loi du carré de la longueur. — On déduit de la formule d'Ohm que la durée de l'état variable croît comme le carré de la longueur, pour des fils de même nature, de même

diamètre et de longueurs différentes. Il était intéressant de voir si cette loi se vérifie sur les fils télégraphiques; aussi dès le début avons-nous fait quelques tentatives dans ce sens. Mais, comme il vient d'être dit, la durée de l'état variable change à la fois avec le diamètre du fil, son état d'isolement, sa plus ou moins grande proximité du sol et des autres fils; il change aussi avec le degré d'humidité de l'atmosphère. On comprend donc combien il est difficile de comparer entre eux des nombres obtenus sur plusieurs lignes différentes. Je citerai cependant quelques résultats provenant, tant des expériences de Nancy, que de celles de Paris, dans lesquelles on a employé de 60 à 66 éléments Bunsen.

Ligne de Nancy à Strasbourg, aller et retour sur les mêmes poteaux, longueur 280 kilomètres; durée de l'état variable, 9 octobre 1859..... 0″,0045

Ligne de Paris, Epernay, Reims, Laon, Paris, 380 kilomètres, le 8 février 1860..... 0″,0010

Ligne du Mans, Alençon, Lizieux, 570 kilomètres, nombre moyen..... 0″,0180

Ligne de Paris à Strasbourg, aller et retour sur les mêmes poteaux, 1004 kilomètres, expérience faite à Nancy le 2 octobre 1859..... 0″,0280

Ce dernier nombre, le plus incertain de tous, est évidemment trop faible à cause de l'induction qui produit dans le fil de retour un courant de même sens que celui de la pile et rend ainsi la propagation du courant plus rapide. Le premier est entaché du même défaut, il présente cependant quelque chance d'exactitude de plus.

Les durées d'état variable sont entre elles comme les nombres..... 1; 2,2; 4; 6,22.

Les rapports des longueurs des fils sont..... 1; 1,26; 1,52; 3,33.

Les rapports des carrés de ces mêmes longueurs sont..... 1; 1,60; 3,73; 11,11.

On voit d'une manière générale que les nombres qui

expriment la durée de l'état variable, se rapprochent plus de la loi des carrés que de la loi des simples longueurs, si l'on s'en tient aux trois premiers qui sont les plus certains.

La plupart des lignes anciennes sont formées de fils de fer de 4 millimètres de diamètre : on emploie ordinairement, pour les lignes nouvelles, du fil de 3 millimètres ; d'autres, en général moins longues, sont faites avec du fil de 2 millimètres. Je n'ai pas eu à ma disposition une longueur suffisante de ces dernières pour voir si la durée de l'état variable est inversement proportionnelle à la section, comme on l'a avancé. L'emploi exclusif du fer comme conducteur, dans les lignes télégraphiques aériennes, ne m'a pas permis de rechercher quelle est l'influence de la nature ou autrement de la conductibilité du fil.

Afin de présenter succinctement l'ensemble des recherches précédentes, j'essayerai d'en résumer les résultats en quelques propositions.

1°. Le courant électrique ne se propage point dans les fils télégraphiques à la manière des ondes lumineuses dans les milieux transparents homogènes, avec une vitesse constante et uniforme ; il suit une loi analogue à celle de la propagation du flux calorifique dans une barre, et l'idée fondamentale de G.-S. Ohm se trouve vérifiée.

2°. Quand le contact du fil et de la pile est établi, le flux électrique présente dans les premiers instants une *intensité décroissante* dans la partie du fil qui est voisine de la pile, et une *intensité croissante* dans la partie qui touche la terre. Cette période d'*intensité variable* des tensions et du flux dure à peu près $0'',020$ pour un fil de 570 kilomètres environ, et 60 éléments Bunsen. Au bout de ce temps la tension et le flux cessent de varier, et l'*état permanent* qui succède à l'*état variable* s'établit en même temps dans tous les points des fils.

3°. Des expériences qui seront développées dans un autre

Mémoire, démontrent que *l'induction ne se produit que pendant l'état variable du courant.*

4°. *La durée de l'état variable*, ou autrement le temps qui est nécessaire à l'établissement de l'état permanent, change pour un même fil, avec l'énergie de la pile; il est d'autant moindre, que la tension et la quantité d'électricité produite dans un temps donné sont plus grandes. Quand la dimension des éléments est suffisante, la durée de l'état variable ne décroît plus sensiblement, lorsqu'on augmente leur surface.

5°. Une dérivation du pôle de la pile à la terre, le mauvais isolement du fil, sa proximité plus ou moins grande des corps conducteurs, une charge électrique de nom contraire à celle que fournit la pile, augmentent la durée de l'état variable. Le genre d'influence de l'humidité de l'air n'a pas été jusqu'ici suffisamment constaté.

6°. La propagation du courant dans le fil isolé, formant un circuit métallique, suit des lois analogues aux précédentes, et la durée de l'état variable paraît être la même que dans le cas où le fil communique avec la terre.

7°. Pour une même pile et des fils de différente longueur, les nombres qui expriment la durée de l'état variable croissent plus vite que ceux qui représentent les simples longueurs des fils, et moins rapidement que les carrés de ces mêmes nombres.

8°. Le temps qu'il faut pour charger à son maximum un fil de 570 kilomètres de long, est égal à celui qu'il faut pour l'établissement de l'état permanent. Dans les conditions précédemment signalées, le fil met à se décharger un temps à peu près quadruple de celui qu'il met à se charger. Cette charge électrique se dissémine assez rapidement dans l'atmosphère.

En dehors même des questions relatives à l'induction, dont l'étude peut éclairer un grand nombre de points théoriques et de détails pratiques, relatifs à la transmission des

courants dans les conducteurs isolés et immergés dans les eaux de la mer, il est facile de voir qu'il reste à parcourir un champ très-vaste. Il sera important d'étudier, par exemple, l'influence de la section, de la longueur, de la nature du fil; la charge qu'il peut acquérir dans des conditions voulues et avec une tension électrique déterminée; la distribution des tensions dans les divers points d'une section du conducteur, pendant l'état variable et dans l'état permanent, etc., etc. Mais je me vois forcé d'arrêter ici ce premier travail, en conservant l'espérance de continuer prochainement ces recherches.

Je prie M. Alexandre, ainsi que MM. les Directeurs divisionnaires, Inspecteurs et Directeurs de la station centrale de Paris et de la station de Nancy, de vouloir bien agréer mes remercîments pour la bienveillance avec laquelle ils m'ont accueilli et pour leur empressement à favoriser ces travaux pénibles. Je dois beaucoup à M. le professeur Gavarret, dont les conseils éclairés m'ont été bien souvent précieux; il voudra bien, je l'espère, recevoir l'expression de mes sentiments de gratitude. Je n'oublierai pas non plus M. Salleron, dont le zèle et l'intelligence m'ont activement secondé dans la construction des appareils et dans la disposition des expériences; les soins obligeants de cet habile artiste ne m'ont jamais été épargnés.

SUR LES VIBRATIONS DES MEMBRANES CARRÉES

(PREMIER MÉMOIRE);

PAR MM. J. BOURGET et FÉLIX BERNARD,
Professeurs à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

INTRODUCTION.

Un des phénomènes les plus remarquables de l'acoustique, c'est le mode de division des plaques vibrantes. Si, à l'aide d'un archet, on fait rendre un son pur à une plaque de laiton ou de verre, après l'avoir préalablement recouverte d'une légère couche de sable fin, on voit immédiatement le sable s'accumuler sur des lignes droites ou courbes formant les figures les plus variées.

Les membranes de parchemin, de papier ordinaire, ou de papier végétal, tendues avec soin sur un cadre rigide, présentent des figures analogues, lorsqu'on les met en vibration en faisant résonner à côté un timbre ou un tuyau d'orgue.

Un fait si curieux devait attirer l'attention des physiciens, et amener une étude méthodique des circonstances qui l'accompagnent et des lois auxquelles il est assujetti. Il semble même que cette étude aurait dû commencer par les membranes, car leur constitution est plus homogène que celle des plaques, elles sont bien plus faciles à mettre en vibration; et si la théorie peut atteindre les phénomènes dont nous parlons, les membranes s'y prêteront bien mieux que les plaques, dont l'épaisseur est toujours sensible, dont l'uniformité de densité est douteuse, dont le mode de suspension est grossier. Cette marche, qui aujourd'hui nous paraît rationnelle, n'a pourtant pas été suivie, et les lignes

des plaques sont celles que les physiciens ont soumises d'abord à l'observation.

Le célèbre Chladni (1) est le premier qui s'en soit occupé. En variant le mode d'ébranlement, il obtint un nombre considérable de figures diverses qu'il chercha à classer. Ses expériences, répétées à Paris, firent sensation, et parurent même si intéressantes à Napoléon Ier, que l'Institut, sur sa demande, mit au concours la théorie mathématique de ces phénomènes. Sophie Germain remporta le prix en 1815, après deux tentatives en 1811 et 1813 qui n'avaient pas paru satisfaisantes aux juges. Depuis, l'illustre Savart, à qui l'acoustique doit tant de découvertes, a repris les travaux de Chladni et multiplié encore le nombre des figures que l'on peut obtenir sur les plaques afin d'arriver à les classer (2).

Dans un Mémoire *Sur les modes de division des corps en vibration* (3), le même physicien a aussi étudié les lignes nodales qu'on veut produire sur les membranes. Son but n'était pas d'en trouver la classification, d'en découvrir les types, mais de fonder sa théorie de l'audition en démontrant que les membranes peuvent vibrer à l'unisson d'un son quelconque. Ce Mémoire aurait été pour nous bien précieux, si les détails des expériences y avaient été consignés; malheureusement il ne renferme que les résultats et des indications générales. Disons cependant qu'une planche des figures obtenues nous a fourni des renseignements utiles, et nous a dévoilé la source des erreurs de Savart.

Aujourd'hui la question des lignes nodales des membranes et des plaques peut être étudiée à peu près complétement au point de vue expérimental, et elle est intéressante à plusieurs égards : en effet, après Sophie Germain, Pois-

---

(1) Né à Wittemberg en 1756, mort à Breslau en 1827.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXII.

son a traité le problème des vibrations des corps de figure quelconque dans le t. VIII des *Mémoires de l'Académie*, et depuis peu M. Lamé, dans ses belles *Leçons sur l'Élasticité*, a développé l'application des principes généraux au cas des membranes rectangulaires. L'expérimentation est donc parfaitement guidée dans la suite de ses recherches. D'ailleurs les lois énoncées par Savart et reproduites dans les meilleurs et les plus récents *Traités de Physique* sont en désaccord avec la théorie ; il paraît donc urgent de vider le débat, et d'expliquer, s'il y a lieu, l'erreur d'un si habile expérimentateur. Ajoutons que sa théorie de l'audition est généralement admise et qu'elle repose tout entière sur cette loi, que les membranes peuvent exécuter un nombre quelconque de vibrations. Si cette loi est erronée, comme le calcul semble l'indiquer, toute cette théorie s'écroule, et ce problème physiologique important appelle de nouvelles recherches, au milieu desquelles les lois nouvelles des membranes ne devront pas être oubliées.

Mais nous attachons à notre travail un intérêt plus général encore : il n'est pas possible au théoricien de soumettre au calcul les corps mêmes de la nature, dont la constitution intime sera toujours cachée; les lois qu'il découvre se rapportent donc à des types abstraits faciles à étudier et aussi voisins de la réalité que possible. Par conséquent, les lois qu'il découvre ne sont relatives qu'à ces types et doivent en général être différentes des lois véritables. En physique mathématique, le calculateur forme en quelque sorte une formule interpolatoire, qui se rapproche d'autant plus de la formule vraie des phénomènes, que les hypothèses premières sont plus voisines de la réalité. Or, il nous semble, au premier abord, que les membranes élastiques sont bien près de la conception abstraite soumise à l'analyse ; que, par suite, en les étudiant au point de vue expérimental, nous soumettons la théorie de l'élasticité à une épreuve presque décisive.

Dans ce Mémoire, nous avons restreint notre étude au cas des membranes carrées, et rectangulaires. Les difficultés inattendues que nous avons rencontrées se présentent dans le cas des membranes de toute autre forme, et probablement dans le cas des plaques ; il nous sera donc facile de poursuivre nos recherches. Le travail que nous publions aujourd'hui a été entrepris il y a plus de trois ans, et nous avons depuis longtemps fait part à M. Lamé et à M. Verdet verbalement et par écrit des résultats principaux de nos recherches. Un point à éclaircir nous a arrêtés longtemps et a différé jusqu'ici la publication de notre Mémoire ; nous avons maintenant levé toutes les difficultés à notre satisfaction, et nous pensons que les physiciens, en répétant nos expériences, arriveront aux mêmes conclusions.

Pour faciliter ce contrôle si nécessaire dans la science, nous avons donné minutieusement tous les détails de notre manière de procéder. Nous ajouterons qu'à moins d'avoir l'oreille musicale et très-exercée à l'appréciation des sons, il est à peu près impossible de se tirer du dédale que présente au début l'ensemble des faits que nous avons soumis à notre étude, et quoique l'un de nous en particulier ait depuis son enfance pratiqué avec succès la musique, le secours de l'oreille un peu moins sensible de l'autre lui a été d'une grande utilité.

§ I. — Résumé de la théorie des membranes carrées.

Pour suivre sans peine nos expériences, il faut avoir présentes à l'esprit les lois mathématiques auxquelles les membranes carrées sont soumises ; nous allons les résumer, en renvoyant pour plus de détails aux *Leçons de M. Lamé sur l'élasticité*, p. 121, et au *Mémoire de Poisson* (t. VIII des *Mémoires de l'Académie*, p. 510).

1°. Une membrane carrée peut vibrer à l'unisson d'une infinité de sons de plus en plus aigus à partir d'un son que

nous nommerons *fondamental* et qui est le plus grave de la série.

2°. En prenant pour unité le nombre des vibrations du son fondamental, ceux qui correspondent à tous les sons que la membrane peut rendre forment la série suivante :

1	son fondamental	3,536
1,581		3,606
2		3,808
2,236		4
2,550		4,123
2,915		4,301
3		4,472
3,161		etc...

Cette série des sons possibles montre que la membrane ne peut pas exécuter un nombre quelconque des vibrations, et que, semblable à une corde, à un tuyau d'orgue, elle a des harmoniques déterminés.

3°. Si l'on nomme *ut* le son fondamental, la série des sons possibles devient :

ut_1	ut_2	ut_3
$sol_1^{\ast}$	re_2 f (faible)	ut_3 F
	mi_2 F (fort)	$ut_3^{\ast}$ F
	sol_2 f	etc.
	sol_2	.....
	$sol_2^{\ast}$ f	
	$la_2^{\ast}$ f	
	$la_2^{\ast}$ F	
	si_2	

4°. Tous ces sons peuvent être rendus à la fois ou chacun séparément, suivant le mode initial d'ébranlement de la membrane. C'est une loi analogue à celle que suivent les cordes vibrantes ; on sait en effet qu'elles font entendre simultanément ou isolément tous les sons

$$ut_1, \quad ut_2, \quad sol_2 \ldots\ldots$$

selon l'état initial de la corde.

5°. A chacun des sons théoriquement possibles correspondent une infinité de lignes nodales formant un système de figures tel, que l'on peut passer de l'une à l'autre par déformations continues en variant le mode primitif d'ébranlement, sans changer le son. Le type le plus simple dont toutes les autres formes peuvent dériver est une figure composée de lignes parallèles aux côtés. Ces lignes sont les courbes orthogonales pour le cas qui nous occupe, et nous pouvons soupçonner par là que dans le cas d'une autre membrane de forme elliptique par exemple, les figures types sont formées par des ellipses et des hyperboles homofocales.

6°. On ne peut pas faire dériver, par déformations continues, les lignes d'un son des lignes d'un autre son ; les seules qui puissent se transformer les unes dans les autres sont celles d'un même son.

7°. Les figures qui divisent la membrane en carrés, sont indéformables.

8°. On peut désigner un système de lignes nodales par le type le plus simple auquel il appartient, et ce dernier est très-bien représenté par la notation (a, b), dans laquelle a et b indiquent les nombres de lignes droites parallèles aux côtés qui le caractérisent. Ainsi $(3, 4)$ désigne la figure formée par trois lignes parallèles à l'un des côtés, coupées par quatre perpendiculaires. Cette formule désignera aussi toute figure qui peut en dériver par altérations continues, et qui

correspond au même ton. Les systèmes

$$(1, 1), \quad (2, 2), \quad (3, 3), \ldots, \quad (a, a)$$

ne sont susceptibles que d'une seule forme.

9°. On peut tracer d'avance, au moyen de leurs équations, faciles à former, certaines courbes dérivées des types simples ; nous l'avons fait pour quelques lignes, et on prendra une idée des transformations successives d'un type, en jetant les yeux sur les figures de la Planche.

10°. Le tableau suivant, dont les titres de colonnes donnent l'explication, résume à peu près toute la théorie mathématique du mouvement vibratoire des membranes.

Tableau des sons que peut rendre théoriquement une membrane carrée, et des lignes nodales correspondantes.

1re OCTAVE.

GAMME TEMPÉRÉE.	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane.	LIGNES nodales.
ut	1,000	1,000	(0,0)
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
*sol**	1,597	1,581	(1,0)
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
.....	.....	.....	....
ut	2	2	(1,1)

2e OCTAVE.

GAMME tempérée.	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane.	LIGNES nodales.	GAMME tempérée	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane.	LIGNES nodales.
Ut	2	2	(1,1)	*La*	3,364		
	2,030				3,415		
	2,060				3,461		
	2,089				3,516		
Ut♯	2,118					3,536	(3,2)
	1,151			*La*♯	3,564		
	2,184					3,606	(4,0)
	2,214				3,620		
		2,236	(2,0)		3,667		
Ré	2,244				3,720		
	2,275			*Si*	3,776		
	2,307					3,808	(4,1)
	2,342				3,838		
Ré♯	2,378				3,893		
	2,414				3,950		
	2,451			*Ut*	4	4	(3,3)
	2,484						
Mi	2,518						
		2,550	(2,1)				
	2,560						
	2,596						
	2,640						
Fa	2,670						
	2,710						
	2,750						
	2,790						
Fa♯	2,828						
	2,870						
	2,915	2,915	(3,0)				
	2,960						
Sol	2,996						
		3	(2,2)				
	3,050						
	3,100						
	3,150						
		3,162	(3,1)				
Sol♯	3,174						
	3,220						
	3,265						
	3,315						

N. B. Notre gamme tempérée a été formée par huitièmes de ton, afin qu'on pût classer parfaitement les sons possibles de la membrane.

3e OCTAVE.

GAMME tempérée.	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane.	LIGNES nodales.
Ut	4	4	(3,3)
	4,070		
	4,120	4,123	(4,2)
	4,176		
Ut※	4,236		
	4,300	4,301	(5,0)
	4,367		
	4,425		
		4,472	(5,1)
Ré	4,488		
		4,528	(4,3)
	4,570		
	4,625		
	4,700		
		4,743	(5,2)
Ré※	4,756		
	4,825		
	4,903		
	4,980		
		5	(6,0) = (4,4)
Mi	5,036		
		5,099	(5,3)
	5,120		
		5,147	(6,1)
	5,191		
	5,275		
Fa	5,340		
		5,385	(6,2)
	5,425		
	5,500		
		5,523	(5,4)
	5,580		
Fa※	5,656		
		5,701	(7,0), (6,3)
	5,740		
	5,830	5,831	(7,1)
	5,900		
Sol	5,992	6	(5,5)
		6,042	(7,2)
	6,075		
		6,082	(6,4)
	6,170		
	6,240		
		6,324	(7,3)

GAMME tempérée	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane.	LIGNES nodales.
Sol※	6,348	6,403	
			(8,0)
	6,425	6,519	
			(8,1), (6,5)
	6,541		
	6,620	6,671	
		6,708	(7,4)
La	6,728		(8,2)
	6,800		
	6,932		
		6,964	(8,3)
	7,000	7,000	(6,6)
		7,071	(7,5)
La※	7,128	7,106	(9,0)
	7,210	7,211	(9,1)
		7,280	(8,4)
	70344		
		7,382	(9,2)
	7,425		
		7,517	(7,6)
Si	7,552		
		7,616	(9,3)
	7,640		
		7,648	(8,5)
	7,777		
		7,810	(10,0)
	7,875		
		7,905	(10,1), (9,4)

4e OCTAVE.

GAMME tempérée.	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane.	LIGNES nodales.	GAMME tempérée	NOMBRE des vibrations.	SONS POSSIBLES de la membrane	LIGNES nodales.
Ut	8	8	(7,7)	*Fa*※	11,312		
		8,062	(10,2), (8,6)		11,500	11,515	(11,10)
	8,120				11,760		
	8,240	8,246	(9,5)		11,950	12	(11,11)
		8,276	(10,3)	*Sol*	11,985		
	8,360					12,042	(16,0)
Ut※	8,472	8,515	(8,7), (11,0)		12,180		
		8,544	(10,4)		12,340		
	8,600	8,602	(11,1)		12,540		
		8,631	(9,6)	*Sol*※	12,696		
	8,734					12,747	(17,0)
		8,746	(11,2)		12,900		
	8,860	8,860	(10,5)		13,082		
		8,944	(11,3)		13,300		
Ré	8,976			*La*			
		9	(8,8)		13,456	13,454	(18,0)
		9,055	(9,7)		13,650		
	9,120				13,864		
		9,192	(11,4)		14,080		
		9,220	(10,6), (12,0)	*La*※		14,154	(19,0)
	9,250				14,256		
	9,420				14,480		
		9,487	(11,5)		14,688		
Ré※	9,512	9,513	(9,8)			14,867	(20,0)
		9,618	(10,7)		14,930		
	9,660			*Si*	15,104		
	9,806				15,350		
		9,823	(11,6)		15,554		
		9,925	(13,0)			15,567	(21,0)
	9,950				15,820		
		10	(9,9)			16,279	(22,0)
Mi	10,072	10,050	(10,8)	*Ut*	16		
		10,198	(11,7)			16,985	(23,0)
	10,220						
	10,382						
		10,500	(10,9)				
	10,550						
		10,606	(11,8)				
		10,630	(14,0)				
Fa	10,680						
	10,850						
	11	11	(10,10)				
		11,045	(11,9)				
	11,170						
		11,335	(15,0)				

Remarque. — Le tableau de la quatrième octave n'est pas complet, comme on l'aperçoit facilement. Nous nous sommes bornés sur la fin aux lignes nodales de la forme (n, o), qui sont les plus faciles à produire.

11°. Pour trouver la place d'un système quelconque de lignes nodales, soit (a, b), il suffit d'opérer de la manière suivante :

Carrer.....	$(a+1)$ et $(b+1)$
Faire la somme....	$(a+1)^2+(b+1)^2$, et prendre la moitié,
Extraire la racine du résultat.....	$\sqrt{\frac{1}{2}[(a+1)^2+(b+1)^2]}$.

Cette règle dérive immédiatement des formules de M. Lamé; elle permet d'étendre nos tableaux aussi loin qu'on le voudra.

12°. Un regard jeté sur les tableaux précédents montre qu'à partir de la troisième octave, les sons de la membrane théoriquement possibles se succèdent d'une manière presque continue; car leur intervalle est toujours moindre qu'un demi-ton, et souvent moindre qu'un huitième de ton, quantité imperceptible à l'oreille.

13°. Toutes les conséquences de la théorie que nous venons d'exposer peuvent se résumer dans les trois lois suivantes :

Première loi. *Classification des lignes.* — Les formes les plus compliquées dérivent par transformation de types simples formés de lignes droites parallèles aux côtés.

Deuxième loi. *Succession des lignes.* — Les lignes se succèdent dans un ordre assigné par la théorie, et tel que (a', b') se trouve après (a, b), si

$$(a'+1)^2+(b'+1)^2>(a+1)^2+(b+1)^2.$$

Troisième loi. *Sons correspondants.* — Les lignes d'un même type (a, b) correspondent au même son; et deux

systèmes de lignes sont séparés par un intervalle déterminé et assigné par la théorie.

§ II. — Examen des lois énoncées par Savart.

Dans le Mémoire déjà cité *sur les modes de division des corps en vibration*, Savart prétend avoir démontré par expérience que *les membranes peuvent exécuter un nombre quelconque de vibrations*, et que l'*on peut passer d'un mode de divisions à un autre quel qu'il soit d'une manière continue en faisant varier le son par degrés insensibles.* Il étend même cette loi à tous les corps.

Ces assertions sont reproduites dans tous les ouvrages classiques, et un physicien ingénieux, M. Scott, a imaginé un phonographe qui ne peut fonctionner qu'autant que la première loi est absolument vraie.

Or nous avons vu dans le chapitre précédent que les déductions du calcul sont en contradiction formelle avec l'opinion de Savart : il devient donc nécessaire d'étudier de nouveau ce sujet, et de donner, s'il se peut, une solution définitive à ce point controversé.

Disons tout d'abord qu'il nous paraît impossible de regarder les assertions de Savart comme étant absolument vraies et comme s'appliquant à tous les corps. En effet :

1°. Si un corps quelconque peut vibrer à l'unisson d'un son quelconque, pourquoi les tuyaux et les cordes feraient-ils exception? Or c'est un fait d'expérience bien établi que ces derniers corps ne peuvent rendre, comme la théorie l'indique, qu'une série déterminée de sons ayant entre eux un certain intervalle. On a beau rendre à côté d'une corde tendue certains sons très-intenses, elle reste immobile, tandis qu'elle s'agite visiblement pour un de ses harmoniques, quand même il est très-léger.

2°. On ne peut pas admettre qu'on puisse passer d'une figure à une autre quelconque par déformations continues, dans le cas des membranes rectangulaires au moins. En

effet, quelles transformations peut-on imaginer qui fassent passer du cas où la membrane vibre en totalité au cas où une seule ligne la partage en deux parties égales? Il n'en existe évidemment pas.

3°. Si une membrane peut exécuter un nombre quelconque de vibrations, en l'approchant de l'oreille et chantant un air quelconque, elle devra l'accompagner; or il n'en est rien, et en faisant cette expérience facile, on entend la membrane vibrer par intervalles seulement, et rendre souvent des notes différentes de celles que la voix émet. L'accompagnement qu'elle produit est parfois même fort singulier. Ce seul fait montre clairement que le phonographe de Scott ne peut pas donner les résultats qu'il en attend.

En prenant pour l'expérience précédente une membrane très-large de 25 à 30 centimètres de côté, et en donnant à la voix des sons aigus, la membrane les renforce à peu près tous.

Ces particularités s'expliquent toutes au moyen de la théorie, et sont inexplicables avec les lois de Savart. Nous pouvons même nous rendre compte de l'erreur dans laquelle est tombé ce physicien malgré son habileté d'expérimentateur. Jetons les yeux sur le tableau de ses figures nodales, toutes appartiennent à la seconde et à la troisième octave : si donc la théorie est vraie, il a dû trouver que *physiquement* les sons possibles se succédaient d'une manière à peu près continue pour donner une série de lignes nodales, et comme après un léger trouble de nouvelles figures succédaient aux premières, il a pu croire à une transformation progressive; l'imagination aidant, cette transformation lui a paru parfaitement claire. Nous disons que l'imagination a joué quelque rôle dans le travail de Savart, et qu'il avait comme un système préconçu qu'il voulait justifier; nous en trouvons la preuve dans le tableau même de ses figures : il y en a d'absolument impossibles, et, malgré trois années d'expériences variées, nous n'avons obtenu que celles de la

théorie et jamais certaines courbes bizarres comme :

Les n°s 3, 4, 5 de la *fig.* 7,
Les n°s 3, 5 de la *fig.* 12,
Les n°s 3, 4, 5 de la *fig.* 13.

Ces erreurs, au reste, n'ôtent rien au mérite bien connu du célèbre physicien, et nous avons aujourd'hui assez pratiqué ce sujet pour savoir combien sont faciles certaines illusions.

En résumé, il est impossible à priori de croire à la vérité des lois de Savart sur les membranes, et une expérience très-simple, que tout le monde peut répéter, tend à donner raison à la théorie mathématique de l'élasticité; il reste donc à examiner si cette théorie est d'accord avec les faits.

§ III. — Expériences nouvelles sur les membranes.

Dans la vérification des lois données par le calcul, nous avons rencontré des difficutés nombreuses et inattendues. Comme il importe aux progrès de la physique de permettre aux expérimentateurs futurs de contrôler nos solutions, nous allons exposer avec détail notre manière d'opérer.

1. *Nature et forme des cadres employés.*

Les cadres sur lesquels nous avons tendu étaient carrés intérieurement et extérieurement. Les dimensions du vide intérieur ont été fort diverses depuis 10 centimètres jusqu'à 35. La largeur des bords a été prise plus ou moins grande depuis 1 centimètre jusqu'à 15. Quant à l'épaisseur, nous l'avons fait varier aussi depuis $\frac{1}{2}$ millimètre jusqu'à 3 centimètres environ.

Les substances employées ont été la pierre, le bois tendre, le bois dur, le cuivre, le laiton, le carton, etc.

Il y a une limite de légèreté qu'il ne faut pas dépasser

dans le choix du cadre, il faut qu'il supporte la tension de la membrane sans se déformer sensiblement. On ne peut pas faire les cadres en liége, en carton, trop minces... La substance la plus convenable, c'est le bois ou le carton épais résultant de l'union de plusieurs feuilles.

2. *Membranes, moyen de les tendre.*

Nous avons collé sur nos cadres des membranes de baudruche, de papier végétal, de papier ordinaire, de gros papier, de parchemin, etc... Le choix n'est pas indifférent. Nous avons reconnu que la baudruche est fort peu homogène et doit être rejetée; que le papier végétal est trop hygrométrique et varie sans cesse de tension, s'il n'est pas verni, comme le conseillait Savart. La membrane la plus convenable pour une suite d'expériences est celle de papier sans fin ordinaire; elle est suffisamment élastique, et, sans précaution, elle conserve sensiblement le même état de tension.

La fixation de la membrane sur le cadre exige certains soins et un tour de main sans lesquels la tension n'est pas uniforme. Nous découpions la membrane de la largeur totale du cadre, nous la plongions dans l'eau et nous la placions ensuite entre les feuilles d'une main de papier buvard de manière à enlever l'eau en excès qui se trouvait sur les faces. Pendant qu'elle était en contact avec ce séchoir, nous enduisions au pinceau les bords du cadre d'une couche de colle, puis nous appliquions ce cadre sur la membrane étendue; elle adhérait, et nous achevions de produire l'adhérence complète en pressant avec le doigt les parties qui ne touchaient pas le cadre.

Il faut laisser le système sécher lentement, afin que le papier n'éprouve pas un retrait trop précipité sur la colle encore liquide.

Si on veut obtenir une tension plus ou moins grande, on

place la membrane sur le cadre plus ou moins longtemps après son immersion dans l'eau.

Pour avoir une tension presque nulle, il suffit d'employer le papier à sec avec quelques précautions.

3. *Méthode employée pour mettre les membranes en vibration.*

On peut employer un grand nombre de moyens pour faire vibrer les membranes; généralement un son pur rendu à côté les met en mouvement. Nous avons préféré les tuyaux à embouchure de flûte dans nos expériences : les sons qu'ils émettent sont doux, et les harmoniques presque imperceptibles. Il n'en est pas de même des tuyaux à anche ou des timbres qu'on fait vibrer avec un archet; les harmoniques sont souvent aussi intenses que le son fondamental, ce qui est un inconvénient grave, comme nous le verrons tout à l'heure.

A l'aide d'une collection un peu nombreuse de tuyaux ouverts, surmontés chacun d'un ajutage mobile en gros papier roulé, on peut suffire à tous les cas.

Nous tenions nos cadres à la main au-dessus du tuyau ou de la lumière, assez loin pour ne pas altérer l'élévation du son, et assez près cependant pour mettre la membrane en mouvement.

Ce mouvement était accusé par celui d'un sable fin répandu sur sa surface; ce sable doit être sec et à grains uniforme.

4. *Recherche du son fondamental de la membrane.*

La théorie dit que la membrane en vibrant en totalité rend le son le plus grave qu'elle puisse donner; elle dit aussi que tous les sons possibles de la série sont rendus en même temps avec des amplitudes diverses, à moins qu'un état initial très-particulier ne permette seulement que le son fondamental. Nous avons dû nous demander d'abord

quel était le moyen de reconnaître facilement et immédiatement ce son *fondamental*, origine à partir de laquelle on évalue tous les autres.

Or on sait qu'en pinçant une corde sans précautions, elle rend le son le plus bas qui convient à sa longueur, et si elle fait entendre en même temps ses harmoniques, leur intensité est en général si faible, qu'il faut une oreille exercée pour les percevoir. Nous avons pensé qu'il en était de même des membranes, de telle sorte que le son le plus grave est celui qui résulte de l'ébranlement produit par un petit marteau de liége, quand toutefois il est pur, et qu'il domine d'une manière nette les harmoniques plus faibles, ce qui n'arrive pas toujours.

Pour justifier par expérience notre raisonnement d'analogie, nous avons pris un tuyau à l'unisson apparent du son de la membrane au marteau, et nous l'avons vue vibrer avec force en totalité en renforçant notablement le tuyau. Pour rendre tout à fait remarquable l'expérience précédente, il suffit d'avoir un tuyau à ajutage mobile; en l'élevant le son baisse, le sable de la membrane reste immobile; puis en l'abaissant peu à peu, le son s'élève et il arrive un instant où il se trouve à l'unisson de la membrane; alors le sable saute vigoureusement, le son du tuyau est renforcé et l'on sent le cadre vibrer dans la main. Si l'on continue à abaisser l'ajutage, le son du tuyau s'élève de plus en plus, et le sable ne tarde pas à rentrer au repos.

On peut encore modifier l'expérience précédente, qui, à elle seule, renverse l'une des lois de Savart. Prenons un tuyau plus élevé qu'une membrane d'environ deux tons, puis chauffons la membrane de manière à lui donner momentanément une tonalité supérieure à celle du tuyau, ce qu'on reconnaît au marteau; plaçons alors la membrane au-dessus du tuyau; elle restera immobile. Mais elle se refroidit et arrive bientôt à l'unisson du tuyau : alors le sable s'agite vivement; mais au bout d'un instant cette

vibration cesse, car la membrane, continuant à se refroidir, arrive au-dessous du tuyau. Cette expérience, qui s'accomplit seule, sans participation de l'expérimentateur, est très-intéressante pour quiconque la voit pour la première fois; elle démontre sans réplique qu'une membrane ne vibre pas à l'unisson d'un son quelconque.

Toutefois elle démontre aussi que la membrane n'est pas tout à fait celle de la théorie; car :

1°. L'agitation du sable n'a pas lieu pour une tonalité unique; et quoiqu'il y ait un maximum de vibration correspondant à l'unisson exact de la membrane frappée par le marteau de liége, il existe un certain intervalle, qui peut aller quelquefois jusqu'à deux tons, dans lequel la membrane vibre plus ou moins bien.

2°. La membrane ne vibre pas totalement, comme le voudrait la théorie; le sable refoulé vers les bords n'atteint pas le cadre : il reste sur la membrane, où il dessine une figure s'approchant d'un carré dont les coins seraient arrondis. La membrane se réduit donc d'elle-même, par une sorte d'inertie, à des dimensions plus faibles que celles que lui assigne la théorie. Cette réduction est peu sensible pour les membranes très-fines en papier végétal, mais elle est très-marquée dans le cas des papiers un peu forts.

5. *Moyen de produire les diverses lignes nodales. Sons correspondants.*

Que l'on prenne un tuyau plus élevé que la membrane d'au moins une octave, et surmonté d'un ajutage mobile, on pourra facilement produire, sur une membrane bien tendue, des lignes nodales nettes, en variant au besoin la position de l'ajutage mobile.

Mais une difficulté se présente, qu'il faut résoudre dès le début, sans quoi la comparaison de la théorie avec l'expérience devient impossible : Quel est le son rendu par la

membrane? Vibre-t-elle à l'unisson du tuyau qui sert à produire cette figure nette, comme dans le cas du son fondamental, ou bien rend-elle quelque harmonique, ce qui serait possible d'après la théorie? On sent bien le cadre en mouvement dans la main, mais le son du tuyau masque tellement celui de la membrane, que ce dernier est insensible dans le grand nombre des cas.

Nous avons d'abord songé à créer un instrument enregistreur du nombre des vibrations, mais un pareil instrument n'est pas facile à imaginer; d'ailleurs, quelque simple qu'il pût être, il aurait encore exigé un appareil embarrassant : nous avons été heureux que le hasard nous en ait fourni un autre aussi sûr que simple pour lever immédiatement et dans tous les cas cette difficulté.

Au moment où une membrane vibre, appuyons légèrement le marteau de liége sur les ventres, il se produira une sorte de *grincement*, qui n'est qu'un renforcement du son de la membrane, et qui est à l'unisson du tuyau en jeu. Ce *grincement* est analogue à celui que produit une corde tendue sous un tambour.

Il arrive parfois, mais rarement, qu'un tuyau bas donne une ligne par ses harmoniques; mais cette ligne se forme souvent assez difficilement, et on la retrouve toujours en faisant vibrer la membrane soit à l'octave au-dessus du tuyau qui la produit, soit à l'unisson d'un son donné par un autre tuyau plus élevé que le premier. On est alors certain d'avoir affaire à un harmonique qui se trouve plus tard à sa place lorsqu'on s'élève dans la succession des sons, d'ailleurs le grincement du marteau de liége en avertit toujours. Si, par exemple, en voulant produire la ligne (0, 1) le tuyau est trop bas, on obtient souvent assez nettement le système (0, 3); si on prend le tuyau à l'octave de ce son, la membrane vibre à l'unisson de ce tuyau, comme l'indique le marteau, et redonne nettement la même ligne (0, 3).

Nous pouvons donc formuler la loi physique suivante, très-importante dans la théorie des membranes :

Une ligne nodale bien nette se produit à l'unisson du tuyau qui met la membrane en vibration.

N'oublions pas que les tuyaux à anches, les timbres, sont bannis de nos expériences. Tous les instruments à harmoniques trop intenses donneraient des résultats souvent en contradiction avec cette loi.

6. *Appréciation des sons correspondants aux diverses lignes.*

Comme la membrane varie toujours un peu de tension par les changements qui surviennent dans l'état thermométrique et hygrométrique de l'air ambiant, il ne faut pas chercher et noter le nombre absolu des vibrations qui correspondent aux diverses lignes nodales, mais seulement leurs rapports.

On peut bien à l'oreille apprécier à un comma près l'intervalle qui existe entre deux sons, avec quelque habitude; mais il est préférable d'employer le sonomètre, comme nous allons l'indiquer.

Après avoir constaté que deux tuyaux donnent chacun une figure nette sur la membrane, nous cherchons avec une corde longue et fine tendue sur un sonomètre l'unisson de chacun d'eux, et nous mesurons en millimètres leurs longueurs respectives; nous pouvons alors trouver le rapport des nombres de vibrations qui leur correspondent. Lorsque l'intervalle des deux sons dépasse la quinte, nous prenons la longueur de corde correspondante à l'octave inférieure du son le plus élevé, la plus rapprochée du son le plus grave, et nous en déduisons la longueur réelle qui convient à ce son.

Pour montrer entre quelles limites peuvent varier les appréciations, nous citerons une de nos expériences : En cherchant plusieurs fois de suite la ligne (0, 1) bien nette

et située de la même manière sur la membrane, puis la longueur de corde correspondante, nous avons trouvé :

959^{mm}, 969^{mm}, 970^{mm}, 971^{mm}, 956^{mm}, 960^{mm}, 975^{mm}.

dont la moyenne

965 millimètres

ne diffère pas de plus de 1 centimètre de la longueur la plus éloignée. Or 1 centimètre de plus ou de moins sur la longueur totale que nous avons prise ne produit pas dans le son un changement sensible.

Nous avons constaté, par une longue pratique, que ce moyen simple d'évaluation des sons donne les résultats les plus satisfaisants, quand on s'assujettit à prendre les moyennes de plusieurs expériences.

7. *Complications qui se présentent dans la comparaison de la théorie avec l'expérience.*

Si l'on prend une membrane quelconque, en papier végétal par exemple, on observe en général ce qui suit :

1°. Les lignes nodales se succèdent dans l'ordre indiqué par la théorie, au moins au début, et l'on trouve pour des sons de plus en plus élevés :

(0, 0), (0, 1), (1, 1) (0, 2), (1, 2), (3, 0), (2, 2)...

2°. L'intervalle musical qui sépare deux lignes n'est jamais parfaitement celui de la théorie; il est plus grand. Cette différence n'est pas bien sensible, si l'on considère deux lignes théoriquement voisines. Ainsi

(1, 1) (0, 2)

devraient être séparées par l'intervalle d'un ton environ : l'expérience donne à peu près un ton. Mais si l'on considère deux lignes éloignées dans le tableau, par exemple :

(0, 1) (0, 12)

la perturbation est manifeste. Parmi toutes nos expériences prenons la suivante :

Longueur correspondante à (0, 1).....	1050 millimètres.
» à (0, 12)....	138 millimètres.

L'intervalle expérimental des deux lignes est

$$\frac{1050}{138} = 7,600 \text{ environ.}$$

Il devrait être d'après la théorie

$$\frac{9,220}{1,581} = 5,832.$$

Il y a donc une perturbation marquée par le rapport

$$\frac{7,600}{5,832} = 1,300,$$

c'est-à-dire à peu près une quarte ou deux tons et demi.

Ce déplacement s'observe sur toutes les membranes, et pour les membranes en papier végétal bien tendues, la ligne (0, 1), qui devrait correspondre au *sol** du son fondamental, se trouve à peu près toujours à l'octave.

3°. La perturbation n'est pas la même pour toutes les membranes : elle est plus marquée pour celles qui sont très-fines que pour les membranes en fort papier, qui au premier abord paraîtraient devoir s'éloigner davantage des conditions théoriques.

4°. Il arrive presque toujours qu'une même ligne nodale se produit à deux sons différents séparés par un intervalle plus ou moins grand qui peut varier d'un faible quart de ton jusqu'à un ton et demi et même au delà.

Supposons, pour décrire le phénomène, que l'intervalle de cette amplitude soit d'un ton, et considérons la figure (0, 1), par exemple. Nous obtenons d'abord la forme (1) (*Pl. III, fig.* 1). Si nous élevons progressivement le son du tuyau d'un ton, nous voyons cette ligne passer insensiblement au sys-

tème (2), au système (3), puis tourner encore autour du centre de la membrane pour reprendre la forme (2), mais relativement au côté AB, et enfin devenir une ligne parallèle à AC; la ligne primitive a donc décrit un angle de 90°. Elle est restée nette, mais chacune de ses positions a correspondu à un son différent. Les lignes sont toutes théoriques, mais elles devraient appartenir toutes au même son.

Si l'on expérimente sur le système (0, 2), on voit, en élevant peu à peu le son, la figure passer peu à peu de la forme (1) (*Pl. III, fig.* 2) à la forme (3); puis le centre se disjoindre, et la figure 2 se reformer, mais relativement au côté AB; enfin cette figure s'altère peu à peu, et redevient l'ensemble de deux lignes parallèles à AC. Chaque ligne a encore ici décrit un angle de 90°.

Cette transformation est contraire à la théorie, et conforme aux observations de Savart.

5°. Nous venons de voir un cas où le même système (2, 0) est donné par une infinité de sons compris dans un certain intervalle; il arrive quelquefois que cet intervalle est assez grand pour qu'entre les sons extrêmes on puisse obtenir une ou plusieurs figures d'un système différent, ce qui trouble complétement l'ordre théorique de ces figures. Aussi nous avons obtenu plusieurs fois, en élevant progressivement le son les figures (5,0), (5,1), (5,0) (voir *Pl. III, fig.* 4). Il y a alors une série de déformations successives, comme l'avait observé Savart, qui font passer peu à peu de la première figure à la dernière. Il est facile de voir cependant que le type (5, 1) ne dérive pas du premier sans un trouble du sable, qui rompt toute continuité. L'observateur que la théorie n'éclairerait pas pourrait s'y méprendre et le regarder comme insignifiant; cependant il est réel et constant, ce qui montre clairement l'incompatibilité des deux systèmes (5, 0) (5, 1), ainsi que le veut la théorie.

Cette perturbation dans la succession des lignes ne se

manifeste pas au début de la série, il faut arriver généralement à la fin de la seconde, ou à la troisième octave, dans la partie de la série théorique où les lignes se succèdent par très-faibles intervalles.

6°. Quelle que soit la membrane expérimentée, on observe toujours entre deux systèmes de lignes bien nettes un intervalle où la membrane ne vibre pas, malgré l'intensité du son du tuyau. Cette inertie de la membrane, que Savart avait à peine aperçue, est surtout frappante quand on a un tuyau qui lui fait rendre le son fondamental. A un ton au-dessus et plus loin encore, la membrane reste complétement immobile, malgré les vibrations énergiques de l'air, tout au plus y a-t-il un léger et obscur mouvement du sable, que l'on peut attribuer à des harmoniques qui tendent à se produire.

Si le son s'élève continuellement, on arrive dans le voisinage de celui qui correspond à (0, 1); on voit alors le sable se mouvoir plus vivement et la membrane se préparer en quelque sorte à cet état possible nouveau. Enfin le son lui convient et la ligne (0, 1) se forme nettement dans plusieurs sens comme nous l'avons indiqué. Au delà commence de nouveau l'hésitation, puis le sable ne se meut plus jusqu'au système (1, 1).

En continuant on observe des intervalles inertes analogues, mais de plus en plus faibles.

7°. On remarque aussi une légère déformation centrale dans le système (1, 1). La croix théorique se trouve remplacée, comme on le voit par la *fig.* 5, *Pl. III*, par deux branches *hyperboliques*, dont les sommets, d'abord assez éloignés, se rapprochent progressivement presque jusqu'au contact à mesure que le son s'élève. Elles s'écartent ensuite de nouveau jusqu'à la limite supérieure des sons pour lesquels ces lignes se forment nettement. Des observations analogues s'appliquent à toutes les figures du système (n,n) que le calcul donne comme indéformables.

8°. Si l'on cherche à produire successivement toutes les figures

$$(0,1),\quad (0,2),\quad (0,3),\quad (0,4),\ldots\ldots\quad (0,n),$$

parallèlement au même côté, on voit que, quelle que soit la membrane, l'ordre théorique n'est pas troublé.

Au milieu de tous ces faits, dont quelques-uns concordent avec les résultats analytiques, dont quelques autres sont en désaccord formel avec eux, nous avouons que nous avons été longtemps embarrassés. Peut-on à volonté diminuer les anomalies? Quelles en sont les causes? Quelles en sont les lois physiques? Telles sont les questions que nous avons cherché à résoudre, et auxquelles nous croyons pouvoir répondre avec certitude.

8. *Différence de tension dans les deux sens du cadre. — Ses effets.*

La théorie exige que la tension soit uniforme sur la membrane; cette condition est difficile à réaliser. La colle mise sur les bords n'est jamais en couches parfaitement égales; il arrive donc que sur certains points elle sèche plus vite, que par suite le papier est arrêté sur ce côté, tandis que sur d'autres il continue à se retirer lentement. De là résultent souvent comme deux axes d'élasticité dans les deux sens parallèles aux côtés. Que doit-il arriver dans un cas pareil? C'est que les systèmes $(2,0)$, $(3,0)\ldots\ldots$ $(n,0)$ se produiront parallèlement à l'un des côtés, pour des sons moins élevés que pour l'autre. Voilà donc expliquées les anomalies singulières décrites aux n°s 5 et 6 du paragraphe précédent.

La membrane carrée peut alors être comparée à une membrane rectangulaire où la théorie indique un système tel que $(2,0)$ correspondant à deux sons différents, suivant qu'il se produit parallèlement au grand côté, ou parallèlement au petit. L'intervalle des deux sons est d'autant plus faible que le rapport $\frac{m}{n}$ de ces côtés est plus voisin de l'unité.

En prenant beaucoup de précautions lors de la mise en cadre, on peut arriver à avoir sensiblement la même tension partout; mais c'est très-difficile, nous en prévenons les expérimentateurs. Ce qu'il y a de mieux à faire; c'est d'avoir un assez grand nombre de cadres identiques, de les préparer tous avec précaution, puis de rejeter ceux qui ne donnent pas, pour le même son, le même système de lignes parallèlement aux deux côtés.

On reconnaît l'uniformité de tension à un phénomène dont l'explication nous a longtemps échappé. Considérons une ligne nodale telle que (5,0) et admettons que nous ayons un tuyau qui la donne (*fig.* 6, *Pl. III*).

Nous pourrons alors avoir la forme (1) ou la forme (2) suivant l'état initial, c'est-à-dire suivant la manière dont nous présenterons la membrane au tuyau; mais comme un léger changement de position permet à l'un ou l'autre système de se produire, chacun d'eux sera très-instable, et la membrane tendra à vibrer alternativement suivant l'un ou l'autre mode. Le sable alors sera réuni en petits monticules aux points qui restent immobiles dans les deux cas, et nous aurons la forme (3).

Ce phénomène de l'accumulation du sable en petits tas, dessinant en quelque sorte la figure de n lignes coupées par n, est donc l'indice d'instabilité dans la figure (n,0), et par suite il indique une membrane sans axes d'élasticité.

Nous nous sommes assurés par un grand nombre d'expériences que notre manière de voir est exacte, et qu'un pareil ensemble de points n'est pas, comme nous l'avions cru d'abord, la figure (5,5) mal formée. Dans un cas pareil, en effet, nous avons toujours pu, sans changer le son, obtenir (5,0) parallèlement à l'un ou à l'autre côté.

Avec une membrane parfaitement tendue la ligne (0,1) est difficile à maintenir; on voit sans cesse le sable changer de position, et le centre seul de la membrane reste toujours chargé d'un petit monticule.

9. *Formation des lignes nodales sur une membrane tendue uniformément.*

Quand on est à peu près parvenu à éliminer la considération des deux axes d'élasticité, on aperçoit avec satisfaction qu'une même ligne ne correspond sensiblement qu'à un même son, de telle sorte qu'elle se trouble et disparaît sitôt que l'ajutage du tuyau se déplace, soit en montant, soit en descendant. La netteté de la ligne correspond si bien à un même son, qu'avec une oreille délicate on le retrouve toujours à moins d'un comma ; ou, ce qui revient au même, on obtient son unisson avec la même longueur de corde de 1 mètre environ, à moins de 1 centimètre en plus ou en moins.

Toutes les lignes se succèdent dans l'ordre indiqué par la théorie, et l'on ne voit plus celles d'un système tel que (5, 1) chevaucher entre deux figures du système (5, 0).

Leurs transformations correspondent à un même son produit dans des circonstances différentes pour la membrane, et l'on peut, par exemple, obtenir en changeant de place le cadre au-dessus du tuyau, toutes les courbes que nous avons construites pour

$$(2,0), \quad (3,0).$$

et qui sont représentées *fig.* 2 et *fig.* 3, *Pl. III.*

En faisant varier le son par degrés continus, on ne transforme pas les figures nodales, on rend la membrane inerte, et on atteint successivement les sons qui conviennent à de nouveaux systèmes.

Mais la membrane se restreint toujours d'elle-même à de moindres dimensions; les lignes (n, n) sont toujours formées par des branches de courbes hyperboliques se touchant par leurs sommets arrondis, au lieu de se couper nettement comme le voudrait la théorie. Ces deux faits nous paraissent corrélatifs et tenir à la rigidité de la mem-

brane. On conçoit en effet que si elle éprouve une réduction spontanée pour le son fondamental (0,0), les petits carrés dans lesquels elle se partage pour les figures (1,1), (2,2), etc., doivent offrir des réductions analogues. La nature et les dimensions des cadres ne font rien à cette anomalie, l'épaisseur seule de la membrane semble intervenir. Les membranes fines en papier végétal sont celles où elle est le moins apparente; les membranes en papier très-fort la manifestent au contraire à un haut degré.

Nous avons dit que l'intervalle expérimental entre deux sons qui donnent deux systèmes de figures (a,b), (a',b') était plus grand que l'intervalle théorique. Cette perturbation se maintient au même degré pour les membranes les mieux tendues, et elle est toujours plus marquée sur les membranes les plus fines, qui semblent par cela même plus théoriques.

Avant d'en chercher l'explication et les lois, nous avons voulu voir si elle se manifestait également pour des membranes d'une autre forme. Il est facile de construire un tableau des sons possibles et des lignes nodales correspondantes pour une membrane rectangulaire donnée; le Mémoire de Poisson fournit aussi la distance des deux sons qui correspondent à la vibration de la totalité d'une membrane circulaire, et à la présence d'un cercle concentrique (1). Toutes ces membranes nous ont offert la même perturbation, dans le même sens.

10. *Conclusions.*

De nos expériences, nous avons donc tiré les conclusions suivantes :

1°. Les lignes nodales des membranes rectangulaires doivent être classées par types formés de lignes parallèles

(1) Le premier étant ut_1, le second doit être à peu près $ré_2^{\#}$. Nous avons trouvé expérimentalement sol_2 environ.

aux côtés, comme le voulait Chladni pour les plaques; et comme les figures de ces dernières sont tout à fait analogues aux figures trouvées sur les membranes, nous pensons que Savart a eu tort de rejeter les idées du physicien allemand, et d'adopter pour types les figures formées par des lignes parallèles aux directions de plus grande et de moindre résistance à la flexion. Toutefois nous ne donnons notre opinion que comme probablement juste, nous réservant d'aborder plus tard le sujet à l'aide du calcul et de l'expérience.

2°. L'ordre assigné par la théorie dans la succession des lignes est parfaitement vérifié par l'expérience.

3°. Les transformations successives calculées concordent avec celles qu'on observe, et ne dépendent que du changement dans l'état initial.

4°. La troisième loi seule des sons correspondants ne se vérifie point, quelle que soit la membrane, et le tableau ci-contre résultant d'expériences faites avec beaucoup de soin montre combien elle est inexacte.

Dans ce tableau les notations

$$\frac{(0,2)}{(0,1)},\quad \frac{(0,3)}{(0,1)},\quad \frac{(0,4)}{(0,1)},\ldots,$$

désignent les rapports des nombres de vibrations des sons correspondants à ces lignes.

Nous n'avons considéré que les systèmes de la forme $(0,n)$ en nous assujettissant à les produire toujours parallèlement au même côté pour la même membrane, afin d'éviter toutes les incertitudes qui naissent des deux axes d'élasticité, qu'on ne peut jamais faire entièrement disparaître.

On trouvera, au reste, dans notre second Mémoire des tableaux nombreux analogues à celui que nous donnons ici, et où la perturbation se manifestera sur un très-grand nombre d'exemples.

Tableau des perturbations de diverses membranes carrées.

	MEMBRANES.									
	(0,2):(0,1)		(0,3) : (0,1)		(0,4) : (0,1)		(0,5) . (0,1)		(0,6) : (0,1)	
	Observé	Calculé.	Observé	Calculé.	Observé	Calculé.	Observé	Calculé.	Observé	Calculé.
Cadre en carton. Papier végétal. Côté = 10 cent.	1,50	1,415							4,100	3,610
Cadre en bois. Papier végétal. Côté = 20 cent.			2,260	1,845					4,40	3,610
Cadre en bois. Papier ordinaire. Côté = 10 cent.	1,475	1,415	1,990	1,845	2,530	2,280	3,920	2,722		
Cadre en bois. Papier ordinaire. Côté = 15 cent.	1,485	1,415	2,040	1,845						
Cadre en bois. Papier ordinaire. Côté = 10 cent.			2,22	1,845	2,820	2,280	3,46	2,722		
Cadre en carton. Papier végétal. Côté = 10 cent.					2,670	2,280	3,380	2,722		

Quelle est la cause de cette perturbation? Dépend-elle du poids du cadre, de son élasticité, de sa grandeur? Varie-t-elle avec la tension de la membrane? Pourquoi est-elle moins marquée chez les papiers les plus forts? Quelles en sont les lois empiriques? Tels sont les problèmes que nous chercherons à résoudre dans un second Mémoire.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR L'EAU MINÉRALE DE PONT-A-MOUSSON (Meurthe);

PAR LOUIS GRANDEAU.
Licencié ès sciences physiques.

L'eau minérale de Pont-à-Mousson a joui autrefois en Lorraine d'une grande réputation. Elle a été l'objet de plusieurs Mémoires, dont le plus important est dû à Guillaume Pacquotte, professeur à l'université de Pont-à-Mousson (1). La découverte des eaux minérales de Pont-à-Mousson, dit Buc'hoz (2), est déjà ancienne; avant le commencement du XVIe siècle, Charles le Poix, médecin consultant du grand-duc Charles, qui avait accompagné ce prince aux eaux de Spa, après avoir pris connaissance de celles de Mousson, lui conseilla d'en faire usage pour la gravelle à laquelle il était sujet. Les médecins de son temps, Toussain, Fournier, Mousin et Guibert les faisaient boire à leurs malades, qui en éprouvaient de merveilleux effets.

(1) *Dissertation sur les eaux minérales de Pont-à-Mousson*, par Me Charles-Guillaume Pacquotte, conseiller-médecin ordinaire de Son Altesse Royale, professeur en médecine et en chirurgie dans l'université de Pont-à-Mousson. Nancy, 1719.

(2) *Dictionnaire minéralogique et hydraulogique*, par Buc'hoz, médecin ordinaire de S. M. le roi de Pologne. Paris, 1785, t. Ier.

M. le cardinal de Richelieu, passant par Pont-à-Mousson, en 1632, alla voir le lendemain de son arrivée cette fontaine. Il en but, et en trouva l'eau meilleure que celle de Forges. Il en emporta avec lui et s'en trouva bien. Messieurs les médecins du roi et de mondit sieur le cardinal la trouvèrent excellente. Le jugement de ces messieurs a été confirmé par une longue suite de guérisons attestées, non-seulement par les médecins, mais encore par la voix des peuples, qui en ont été les témoins (1).

En 1857, l'administration municipale de la ville de Pont-à-Mousson fit réparer la fontaine; désirant avoir des renseignements plus précis que ceux qu'elle possédait sur la nature de cette eau, et par suite sur sa valeur thérapeutique, elle me pria d'en faire l'analyse. J'ai dû examiner la constitution du sol dans lequel se trouve la source, le débit de la fontaine, et les propriétés physiques et chimiques de l'eau qu'elle fournit.

La source, dite Fontaine-Rouge, est située à peu près à mi-côte du versant nord-ouest de la colline de Mousson, à la distance de 2 kilomètres environ de la Moselle. Elle vient sortir de terre à la ligne de jonction du lias, qui constitue toute la partie inférieure de la côte de Mousson, et de l'oolithe inférieure, qui s'étend de ce point jusqu'au sommet de la colline.

Quatre jaugeages exécutés dans l'été dernier m'ont donné, pour le débit de la fontaine, 4 litres seulement par minute. Bien que je n'aie pas pu répéter cette opération à d'autres époques de l'année, je crois pouvoir affirmer, d'après les documents anciens, et d'après le dire des habitants du pays, que le volume de la source ne subit pas de variations notables dans les différentes saisons.

Température. — A plusieurs reprises, et dans des saisons de l'année différentes, j'ai mesuré la température de la

---

(1) G. Pacquotte, *loc. cit.*

source à sa sortie de la terre; je l'ai constamment trouvée égale à 11° C. C'est donc une eau froide, d'une température très-constante.

L'eau laisse déposer, dans le bassin et le long des canaux d'écoulement du trop-plein, une matière ocreuse essentiellement composée de carbonate de chaux et de sesquioxyde de fer hydraté. La source ne présente rien de particulier. J'ai cherché à constater avec le plus grand soin s'il y avait dégagement spontané de gaz, et j'ai pu m'assurer facilement que l'eau ne laisse pas dégager une seule bulle d'acide carbonique ni d'aucun autre gaz.

Propriétés physiques et organoleptiques.

Eau très-limpide.
— sensiblement colorée en jaune.
— inodore.
— saveur saline, styptique, laissant un arrière-goût d'amertume.
— ne présentant rien de particulier au toucher.

Exposée à l'air, l'eau laisse déposer au bout de peu de temps des flocons jaunâtres (sesquioxyde de fer, carbonate de chaux, un peu d'alumine), ce qui indique qu'elle ne doit sa limpidité, à sa sortie de la terre, qu'à l'acide carbonique qu'elle tient en dissolution. La densité de l'eau, déterminée par la méthode du flacon, a été trouvée égale à 1001, à la température de 15° C.

Le papier bleu de tournesol rougit à peine au contact de l'eau, à sa sortie du sein de la terre.

Les acides minéraux donnent lieu, dans les mêmes conditions, à un dégagement sensible d'acide carbonique. L'ammoniaque, le chlorure de baryum, le nitrate d'argent y occasionnent des précipités. La dissolution de noix de galle y dénote la présence du fer.

MÉTHODE D'ANALYSE.

Dans l'analyse d'une eau, on a à envisager deux choses : la détermination des éléments gazeux qu'elle tient en dissolution et la détermination des matières solides ; on évalue toujours la proportion d'eau pure par différence.

Je me bornerai pour le premier point à indiquer les résultats numériques que j'ai obtenus, le dosage des gaz ayant été effectué par une méthode peu différente de celle que l'on trouve décrite dans les ouvrages d'analyse chimique. J'insisterai, au contraire, plus longuement sur les procédés que j'ai mis en usage pour déterminer la nature et la quantité des matières solides existant dans cette eau minérale, parce que les méthodes auxquelles j'ai eu recours peuvent s'appliquer à l'analyse d'une eau quelconque, potable ou minérale.

Les analyses dont je vais exposer les résultats ont été faites au laboratoire de l'École Normale supérieure de Paris. Je suis heureux de pouvoir témoigner ici toute ma gratitude à mon cher et savant maître, M. Henri Sainte-Claire Deville, à l'amitié et aux leçons duquel je dois tant. J'espère que les chimistes me sauront gré de publier une méthode d'analyse qui me semble avoir, sur la plupart de celles qu'on a employées jusqu'ici, l'avantage d'une plus grande exactitude dans la séparation des diverses matières que les eaux tiennent en dissolution. Comme on le verra, les procédés analytiques exposés dans ce Mémoire ne sont en réalité que l'application à un cas particulier de la méthode générale d'analyse chimique dont M. H. Sainte-Claire Deville à publié la première partie, il y a quelques années, et dont il donnera bientôt, je l'espère, le complément.

J'exposerai d'abord la méthode générale d'analyse que j'ai suivie dans ce travail, et je résumerai à la fin du Mémoire, sous forme de tableau, les résultats numériques aux-

quels m'a conduit cette méthode appliquée à l'analyse de l'eau de Pont-à-Mousson.

ANALYSE DES MATIÈRES SOLIDES.

1°. *Analyse sommaire.*

Un premier essai à faire sur les eaux consiste à déterminer d'une manière approximative les matières qui entrent dans leur composition.

La plupart du temps, l'analyse sommaire, dont nous allons nous occuper, suffira à faire connaître si une eau est potable, si elle peut être employée pour alimenter les chaudières à vapeur et si elle est de nature à laisser des dépôts incrustants dans les tuyaux de conduite. Nous entrerons donc dans quelques détails à ce sujet. Il est inutile de rappeler que tous les réactifs dont on fera usage doivent être d'une pureté irréprochable; la précision dans les analyses d'eaux est indispensable, puisque la vérification par les formules fait ici complétement défaut.

Pour faire l'analyse sommaire, on introduit dans un ballon de verre un demi-litre d'eau qu'on porte à l'ébullition pendant une heure environ. Au bout de ce temps, les gaz étant expulsés, on peut être certain que les matières tenues en dissolution par l'acide carbonique se sont déposées. On décante alors avec précaution; cette opération ne présente aucune difficulté, le carbonate de chaux cristallisé en petits rhomboèdres se séparant très-facilement. On recueille le précipité sur un filtre, on le dessèche, puis on le détache autant que possible du filtre, qu'on brûle à part et dont on ajoute les cendres au résidu. On humecte le tout avec quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, on dessèche et l'on calcine à 300 degrés environ.

Ce résidu constitue le premier dépôt : il consiste essentiellement en carbonate de chaux, oxyde de fer et silice, et renferme en outre quelquefois un peu de magnésie. On ar-

rive aisément, à l'aide de quelques gouttes d'acide azotique et d'ammoniaque employées successivement, à estimer à peu près la proportion de matières étrangères au carbonate de chaux qu'il peut contenir. Le poids de ce premier dépôt est important à connaître en ce qu'il donne immédiatement la teneur de l'eau en matières incrustantes pouvant obstruer les canaux de conduite des eaux.

On évapore ensuite à siccité le reste du demi-litre d'eau dans une capsule de platine tarée; il faut avoir grand soin d'effectuer la dernière partie de l'évaporation de l'eau au bain-marie; on pèse la capsule et le résidu, ce qui donne le poids du deuxième et du troisième dépôts réunis; on lave ensuite convenablement le résidu avec de l'eau contenant un tiers de son volume d'alcool à 40 degrés; on pèse de nouveau : la différence de poids correspond au chiffre des sels solubles dans l'eau.

Le deuxième dépôt consiste essentiellement en sulfate de chaux et en alumine. Le sulfate de chaux est, comme on le sait, peu soluble dans l'eau à la pression ordinaire; il est complétement insoluble dans ce liquide sous la pression de 3 à 4 atmosphères; c'est lui qui constitue les crasses des machines à vapeur. Lorsque le deuxième dépôt, traité par l'acide azotique, ne laisse pas de résidu appréciable, cela indique qu'il ne contient pas de silice. On neutralise par l'ammoniaque, ce qui occasionne un précipité lorsque l'eau renferme de l'alumine ou de l'oxyde de fer. L'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum servent ensuite à déceler la présence du sulfate de chaux.

L'action des réactifs sur la dissolution du troisième dépôt (sels solubles) y fait reconnaître la présence du chlore, de l'acide sulfurique, de la magnésie, de la potasse et de la soude, etc. Ainsi que nous l'indiquons plus haut, l'analyse sommaire suffit toujours pour apprécier la valeur d'une eau au point de vue de son emploi dans l'économie domestique ou dans l'industrie. On sait que pour qu'une eau soit pota-

ble il faut, outre certaines conditions, qu'elle renferme au moins 154 milligrammes de carbonate de chaux par litre. Une eau dans laquelle il existe 250 milligrammes de ce sel, par litre, est incrustante. Il faut de plus qu'elle contienne une certaine quantité de silice, surtout si on la destine aux usages de l'agriculture. Enfin il faut que le deuxième dépôt (sels insolubles, sulfate de chaux, etc.) soit très-faible, et presque exclusivement composé de silice.

2°. *Analyse complète.*

L'analyse complète d'une eau doit se faire en suivant la marche que nous venons d'indiquer pour l'analyse sommaire; seulement, au lieu d'opérer sur $\frac{1}{2}$ litre, il faut opérer sur 10 litres d'eau, et faire l'analyse quantitative des dépôts.

On introduit 10 litres d'eau dans un ballon de 12 litres environ, puis on fait bouillir cette eau pendant à peu près trois quarts d'heure. Au bout de ce temps, on retire le feu et on laisse refroidir, en ayant soin de donner au vase une inclinaison telle, qu'on puisse ensuite décanter l'eau sans l'agiter. Après refroidissement complet du liquide, on trouve un dépôt souvent très-considérable qui se sépare de l'eau avec une extrême facilité. On décante alors peu à peu cette eau dans une grande capsule de platine tarée qu'on chauffe sur le bain de sable : il faut que l'évaporation se fasse rapidement, et sans que le liquide entre en ébullition. Dans ce but on enterre la capsule de platine dans le bain de sable qui doit être muni d'un bon tirage.

Quand on a évaporé ainsi toute l'eau du ballon, on recueille le dépôt sur un petit filtre; puis on verse dans le ballon un peu d'eau distillée, et à l'aide d'un petit balai de fils de platine, on détache autant que possible la partie du dépôt qui adhère au vase. En général, on ne parvient pas, par ce moyen mécanique, à enlever la totalité du dépôt; on

y réussit complétement en versant dans le ballon une petite quantité d'acide acétique, qu'on agite en tous sens afin de laver les parois du vase. On réunit l'acide acétique et les eaux de lavage dans un creuset de platine taré; on évapore à siccité, et l'on calcine afin de se débarrasser du charbon. On ajoute ensuite, au résidu ainsi obtenu, tout ce qu'on peut détacher du filtre sur lequel on a recueilli le dépôt; on brûle le filtre sur le couvercle du creuset, on le calcine, puis on le mouille avec une goutte de carbonate d'ammoniaque, afin de transformer la chaux en carbonate. On ajoute le résidu à la matière qui se trouve dans le creuset, on chauffe le tout à 150 degrés pour chasser l'eau hygrométrique, et l'on pèse. On a ainsi le poids du *premier dépôt*.

Revenons maintenant à l'évaporation de l'eau dans la grande capsule de platine tarée. Lorsque l'évaporation touche à sa fin, on achève l'opération au bain-marie afin d'éviter les projections. On pèse ensuite le résidu, et l'augmentation du poids de la capsule donne le poids du deuxième et du troisième dépôts réunis. On reprend alors par l'eau alcoolisée ($\frac{1}{3}$ d'alcool à 40 degrés); on lave avec précaution en chauffant au bain-marie. On évapore autant que possible à siccité, et l'on pèse de nouveau. Cette dernière pesée donne le poids du deuxième dépôt, et la différence correspond au poids du troisième dépôt constitué par les sels solubles.

Il nous reste maintenant à décrire les procédés analytiques à l'aide desquels on peut doser les matières qui constituent les divers dépôts.

ANALYSE DU PREMIER DÉPOT.

On commence par chauffer fortement le premier dépôt pour ramener le carbonate de chaux à l'état de chaux vive. On pèse le résidu et l'on note la perte qui fournit une indication utile sur la quantité de carbonates que contient la masse. Ce premier dépôt peut contenir :

Silice,
Alumine,
Sesquioxyde de fer,
Chaux,
Magnésie.

On traite le résidu par l'acide nitrique pur; on évapore à siccité, on élève ensuite progressivement la température jusqu'à 200 ou 250 degrés sur le bain de sable, et l'on maintient le tout à cette température jusqu'à ce qu'une baguette plongée dans l'ammoniaque, et placée au-dessus de la capsule, ne décèle plus de dégagement d'acide nitrique. On peut pousser sans inconvénient la calcination jusqu'au point où les vapeurs nitreuses commencent à se former. On a alors dans la capsule :

Silice,	Nitrate de chaux,
Alumine hydratée,	Nitrate de magnésie,
Sesquioxyde de fer,	Sous-nitrate de magnésie.

Dosage de la silice. — On humecte alors la masse avec du nitrate d'ammoniaque concentré, on chauffe et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs ammoniacales. Le dégagement d'ammoniaque est ordinairement proportionnel à la quantité de sous-nitrate de magnésie qui s'est formé. On ajoute ensuite de l'eau distillée, et on laisse digérer à une douce chaleur. Dans le cas où le nitrate d'ammoniaque n'aurait pas donné lieu à un dégagement sensible de vapeurs ammoniacales, il faudrait ajouter de l'eau chaude, agiter le mélange, et y verser une goutte d'ammoniaque peu concentrée. Dans ce cas, l'ammoniaque ne doit occasionner aucun trouble dans la liqueur, et, de plus, son odeur doit rester manifeste, ce qui montre que la calcination des nitrates a été convenablement produite, et qu'il n'y a pas trace d'alumine ni de fer en dissolution. On porte alors la liqueur à l'ébullition, puis on

décante avec précaution sur un filtre, et on lave le résidu dans la capsule plusieurs fois avec de l'eau bouillante. Quand le lavage est complet, on reprend le résidu de silice, d'oxydes de fer et d'aluminium par l'acide nitrique qui dissout ces derniers (1); on lave à plusieurs reprises, on dessèche et on calcine la silice après avoir placé dans la capsule le filtre qui a pu retenir quelques parcelles de silice entraînées dans la décantation. On pèse la capsule; son augmentation de poids donne le chiffre de la silice.

Séparation et dosage de l'alumine et du sesquioxyde de fer. — On évapore à siccité, dans un creuset de platine taré, le mélange de nitrates de fer et d'alumine; on calcine et on pèse. On détache ensuite autant que possible le résidu du creuset de platine, et l'on introduit la matière dans une petite nacelle de platine préalablement tarée. On pèse le tout, ce qui fait connaître la fraction des oxydes sur laquelle on opérera. On place ensuite la nacelle sur une lame de platine qui sert de chariot et qu'on glisse dans un tube de porcelaine ou de platine aussi étroit que possible, que l'on incline assez fortement dans un petit fourneau à réverbère ordinaire si le tube est en porcelaine, et que l'on chauffe au gaz si l'on emploie un tube en platine. On relie le tube à un appareil à hydrogène; on fait passer un courant de ce gaz sec, puis on chauffe le tube; quand il est bien rouge, on remplace le courant d'hydrogène par un courant rapide d'acide chlorhydrique gazeux, et on laisse refroidir complétement l'appareil. Après refroidissement, on chasse l'acide chlorhydrique par un courant d'hydrogène; on retire la nacelle, on la calcine, et on la pèse. La perte de poids correspond à l'oxyde de fer. L'alumine, comme on le sait,

---

(1) S'il se trouvait de l'oxyde de manganèse mélangé à l'oxyde de fer, l'acide nitrique le laisserait inattaqué; on le séparerait ensuite de la silice au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide oxalonitrique. On décante, on lave, on évapore le résidu à siccité, on calcine et l'on pèse.

existe en très-petite quantité dans toutes les eaux; il faut seulement se garder de confondre avec elle le phosphate de chaux.

Séparation de la chaux et de la magnésie. — Ces bases existent à l'état de nitrates dans la dissolution. On traite la liqueur qui est neutre, et doit être assez étendue par l'oxalate d'ammoniaque; au bout de sept à huit heures, l'oxalate de chaux s'est complétement précipité. On décante, on sépare l'oxalate, on le calcine jusqu'à cessation de perte, et on pèse la chaux à l'état de chaux vive.

On évapore ensuite la liqueur, et on chauffe modérément le résidu pour volatiliser les sels ammoniacaux. Lorsqu'il ne reste plus que les nitrates fixes, on met un peu d'eau, puis un excès d'acide oxalique cristallisé pur. Pendant l'évaporation l'acide nitrique se dégage, et même à la fin on voit l'acide oxalique se sublimer sur les parois du vase. On décompose les oxalates au moyen d'une lampe à alcool. On calcine et on pèse la magnésie. Quand on l'a pesée, on la dissout à chaud dans le nitrate d'ammoniaque un peu concentré. On retrouve quelquefois des traces de manganèse qui accompagnaient la magnésie.

ANALYSE DU DEUXIÈME DÉPOT.

On a pesé le deuxième dépôt dans la grande capsule de platine qui a servi à l'évaporation de l'eau; mais il ne faudrait pas continuer l'analyse dans ce vase. Après avoir pesé le dépôt, dont il est important de connaître le poids en raison des propriétés incrustantes du sulfate de chaux, on détache avec soin tout ce qu'on peut de la capsule de platine, on met à part cette matière, puis on lave la capsule avec de l'acide acétique; on évapore le liquide ainsi obtenu, et on calcine le résidu préalablement humecté avec du carbonate d'ammoniaque. On ajoute ce qu'on avait mis à part, et on pèse le tout après avoir séché à 100° environ sur le bain de sable. On calcine ensuite fortement afin de chasser

les matières volatiles qui consistent essentiellement en eau et acide carbonique provenant des carbonates de chaux et de magnésie.

Le deuxième dépôt peut contenir :

	Silice,	
	Sesquioxyde de fer,	Sulfate de chaux,
Très-rarement	Alumine,	Carbonate de chaux,
	Phosphate de chaux,	Carbonate de magnésie.

Après la calcination, on traite le résidu par l'acide nitrique pur, et l'on évapore à siccité; on reprend, comme nous l'avons indiqué plus haut, par l'azotate d'ammoniaque : il faut avoir soin de laver longtemps, parce que le sulfate de chaux se dissout très-lentement. Le résidu qui est dans la capsule se compose de :

Silice,
Alumine,
Sesquioxyde de fer,

qu'on sépare par les méthodes indiquées plus haut. La liqueur filtrée renferme :

Nitrate de chaux,
Nitrate de magnésie,
Sulfate de chaux.

Dosage de la chaux et de l'acide sulfurique. — On traite la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque, en ayant bien soin de n'ajouter qu'un très-petit excès d'oxalate en sus de la quantité nécessaire pour opérer la précipitation complète de la chaux. On sépare la chaux avec les précautions ordinaires. On ajoute ensuite à la liqueur une quantité d'acide chlorhydrique relativement considérable, puis on verse goutte à goutte de l'azotate de baryte jusqu'à précipitation complète de l'acide sulfurique. On fait ensuite digérer le sulfate de baryte au bain-marie pendant dix heures environ.

On décante alors la liqueur surnageante sur un filtre, en ayant soin d'éviter que le précipité aille sur le filtre; on lave à quatre ou cinq reprises au moins le sulfate de baryte avec de l'eau chaude en laissant reposer chaque fois la liqueur. Cela fait, on calcine avec soin le sulfate de baryte et le filtre, jusqu'à ce que ce dernier soit complétement brûlé; on pèse, puis on mouille le sulfate de baryte avec une goutte d'acide nitrique monohydraté et pur. On calcine de nouveau, et l'on pèse; il ne doit pas y avoir de différence entre les poids obtenus dans ces deux pesées. On verse alors un peu d'eau dans le creuset où se trouve le sulfate de baryte; on lave trois ou quatre fois avec précaution par décantation, on dessèche la matière, on calcine et l'on pèse de nouveau. Le sulfate de baryte ne doit pas avoir perdu de son poids; dans le cas où cette dernière pesée accuserait une perte, c'est le dernier poids trouvé qu'on considérerait comme exact.

La quantité d'acide chlorhydrique qu'on doit ajouter dans cette partie de l'analyse doit être discutée avec soin; il faut en employer assez pour que le nitrate de baryte ne donne pas lieu à un précipité d'oxalate de baryte, mais pas assez pour que l'acide ajouté ne soit pas entièrement détruit par le nitrate d'ammoniaque qui existe dans la liqueur. On peut représenter par l'équation suivante la réaction qui doit se produire :

$$2\,HCl + AzH^4O,\ AzO^5 = 2\,Cl + 2\,Az + 6\,HO.$$

Dosage de la magnésie. — On évapore à siccité la liqueur séparée de la chaux et de l'acide sulfurique, on place le résidu dans un creuset de platine, on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique; on évapore à siccité et l'on chauffe doucement, jusqu'à ce que tout l'excès d'acide sulfurique ait disparu; on pèse la matière; on traite ensuite par l'eau bouillante, on lave convenablement et l'on calcine : la différence de poids correspond au sulfate de magnésie formé et donne, par conséquent, le poids de la magnésie.

ANALYSE DU TROISIÈME DÉPOT.

Le dosage des matières qui constituent le troisième dépôt est, sans contredit, la partie la plus délicate de l'analyse des eaux et celle qui demande le plus de soin de la part du chimiste. En effet, on ne connaît pas exactement le poids total de ce dépôt, attendu qu'on ne l'a desséché qu'à 100° et qu'il renferme souvent des matières déliquescentes qui retiennent de l'eau à cette température ou qui se décomposeraient si l'on continuait à chauffer (chlorure de magnésium par exemple), ce qui empêche de pousser plus loin la dessiccation. En second lieu, ce dépôt renferme des matières organiques dont il est difficile, sinon impossible, de tenir compte quantitativement. Enfin il contient de l'acide nitrique dont nous ne nous occuperons pas pour le moment; il faudra faire une recherche spéciale pour doser ce corps.

Le troisième dépôt peut contenir :

Sesquioxyde de fer (traces),
Alumine,
Chaux
Potasse } à l'état de nitrate, carbonate,
Soude } chlorure ou sulfate,
Magnésie
Chlore,
Acide sulfurique,
Acide nitrique,
Acide carbonique.

On évapore doucement la liqueur à siccité. On a soin de noter la couleur du dépôt, c'est un document important sur la qualité des eaux. Quand l'évaporation est complète, on ajoute avec le plus grand soin au résidu quelques gouttes d'acide nitrique très-étendu, en observant attentivement s'il y a dégagement d'acide carbonique. La présence de l'acide carbonique dans le troisième dépôt est d'une importance extrême, parce qu'elle exclut d'une manière nécessaire la

chaux et la magnésie; de plus elle indique une nature d'eau toute spéciale, une eau chargée de bicarbonate de soude ou de potasse. Si dans le dépôt précédent on a constaté l'existence du sulfate de chaux, on ne pourra pas avoir de bicarbonate dans le troisième dépôt, ces deux sels ne pouvant coexister dans une liqueur chargée d'acide carbonique.

Dosage du chlore. — On verse alors de l'eau dans la capsule ; on ajoute de l'acide azotique et du nitrate d'argent; on précipite ainsi le chlore à l'état de chlorure d'argent qu'on lave avec soin à l'eau acidulée. Il faut autant que possible ménager les quantités d'acide qu'on introduit dans les liqueurs, afin de n'avoir pas trop de nitrate d'ammoniaque à décomposer. On dessèche le chlorure d'argent, on le calcine au bain de sable et on le pèse.

Dosage de l'acide sulfurique. — On précipite l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, en observant les précautions indiquées plus haut, tant pour la pesée du sulfate de baryte que pour la séparation de l'excès de nitrate employé.

Dosage de la chaux, du sesquioxyde de fer et de l'alumine. — On sature la liqueur par l'ammoniaque; s'il y a du fer ou de l'alumine dans la liqueur, ce qui d'ailleurs est très-rare, l'ammoniaque les précipite et on leur fait subir le traitement rapporté précédemment. On verse ensuite de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur neutre et on laisse digérer le précipité pendant sept à huit heures. Quand il n'y a pas dans le liquide un grand excès d'ammoniaque, le précipité peut être composé d'oxalate de chaux, d'oxalate de baryte, d'oxalate d'argent et même d'argent métallique. On sépare alors le précipité par le filtre, on le calcine, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique. On sait que le sulfate de chaux est soluble dans l'acide chlorhydrique; le sulfate de baryte, au contraire, est complétement insoluble dans ce réactif. Après une digestion un peu prolongée, on lave très-

longtemps par décantation sur un filtre; on évapore, on calcine et l'on pèse le sulfate de chaux avec les précautions convenables en pareil cas.

Dosage de la soude et de la potasse. — La liqueur filtrée et les eaux de lavage sont évaporées et le résidu calciné. Ce résidu renferme :

Argent,
Carbonate de baryte,
Magnésie,
Carbonate de potasse,
Carbonate de soude.

On reprend par l'eau qui dissout les carbonates de potasse et de soude. On place cette dissolution dans un verre à expérience et on la décompose par quelques gouttes d'acide chlorhydrique en évitant les projections. On évapore à siccité les chlorures ainsi obtenus, on en prend le poids; on les redissout dans l'eau et l'on traite la liqueur par le bichlorure de platine; on dose alors la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium. La soude peut être prise par différence ou dosée à l'état de chlorure.

Dosage de la magnésie. — On traite le résidu, qui contient de l'argent, du carbonate de baryte et de la magnésie, par une petite quantité d'acide chlorhydrique; on évapore, on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique; on évapore de nouveau, on lave; le sulfate de magnésie qui se sépare seul, dans ces conditions, sert à évaluer la quantité de magnésie.

Acide azotique. Acide phosphorique. — Pour les méthodes de dosage de l'acide nitrique dans les eaux, nous renverrons aux beaux Mémoires de M. Schlœsing et de M. Boussingault. Quant à l'acide phosphorique, il n'existe que dans un très-petit nombre d'eaux minérales. Les eaux de Vichy en renferment des quantités notables, seulement il est à remarquer qu'elles ne contiennent pas d'alumine.

Dans ce cas, on peut avoir recours à l'emploi du chlorure de baryum ammoniacal pour doser l'acide phosphorique ; on pèse le phosphate de baryte, on le calcine ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et l'on pèse le sulfate de baryte avec toutes les précautions connues.

L'analyse de l'eau de Pont-à-Mousson, faite par les méthodes rapportées plus haut, m'a donné les résultats suivants :

Analyse des gaz. Analyse rapportée à 10 *litres* (1).

Quantité de gaz.....	$807^{cc},1$	cc
Acide carbonique.....		77,9
Azote.....		21,7
Oxygène (2).....		0,4
		100,0

Analyse des dépôts. Analyse faite sur 10 *litres.* (L'unité est le milligramme).

Premier dépôt.

Carbonate de chaux.....	4455	4989
Carbonate de magnésie.....	260	
Sesquioxyde de fer.....	182	
Silice.....	92	

Deuxième dépôt.

Sulfate de chaux hydraté.....	10477	11265
Carbonate de chaux.....	380	
Alumine.....	408	

(1) On suppose les gaz secs ramenés à la pression de $0^{m},760$ et à 0 degré.

(2) L'absence presque complète d'oxygène doit être attribuée à la présence de matières organiques qui se sont oxydées aux dépens du gaz contenu dans l'eau, l'analyse des gaz n'ayant pu être faite qu'à une époque déjà assez éloignée du moment où l'on a puisé l'eau à la source.

Troisième dépôt.

Sulfate de magnésie $SO^3MgO + 7HO$.	18317	22361
Chlorure de sodium	3892	
Chlorure de potassium	152	
Résidus solides		38615

D'après cette analyse, 1 litre d'eau de la Fontaine-Rouge contient donc :

	gr
Carbonate de chaux	0,4835
Carbonate de magnésie	0,0260
Sesquioxyde de fer	0,0182
Silice	0,0092
Sulfate de chaux	1,0477
Alumine	0,0408
Sulfate de magnésie	1,8317
Chlorure de sodium	0,3892
Chlorure de potassium	0,0152
	3,8615

Comme on le voit, cette eau est remarquable surtout par la quantité de sulfate de magnésie qu'elle tient en dissolution. J'ai dû tout d'abord chercher dans la constitution du sol une explication à la présence de ce sel dans l'eau. Comme on n'a pas jusqu'ici démontré l'existence du sulfate de magnésie tout formé dans le sein de la terre, ce n'est évidemment que par une double décomposition qu'on peut expliquer la formation de ce composé; la plus probable, celle au moins à laquelle j'ai cru pouvoir m'arrêter, est l'action du sulfate de chaux entraîné par l'eau sur la dolomie, carbonate double de chaux et de magnésie. Deux faits me semblent de nature à appuyer cette hypothèse : l'existence bien constatée dans les terrains du lias de bancs de gypse et de dolomie; en second lieu, la quantité considérable de sulfate de chaux que cette eau renferme. La quan-

tité relativement assez grande de carbonate de chaux qui accompagne les sulfates de chaux et de magnésie vient encore à l'appui de l'hypothèse que j'admets comme la plus probable. — Quant à la présence du sesquioxyde de fer dans l'eau de la Fontaine-Rouge, elle s'explique parfaitement encore par la constitution du sol, car on rencontre abondamment, dans toute la vallée de la Moselle, des minerais de fer plus ou moins riches, et les sources ferrugineuses sont très-communes dans le département de la Meurthe. Je laisse complétement de côté les propriétés thérapeutiques de cette eau, la nature de ce recueil ne me permettant pas d'entrer, à ce sujet, dans les détails que j'ai donnés dans un travail auquel je renverrai également pour l'historique de ces eaux minérales (1).

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'analyse élémentaire des combinaisons organiques; par M. L. Carius (2).

Lorsqu'on chauffe des matières organiques facilement oxydables, telles que l'acide tartrique, l'alcool, l'alcool amylique, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,4, dans des tubes fermés, l'oxydation de ces matières s'accomplit à une température peu supérieure à 100°, et elles se trouvent rapidement transformées en eau et en acide carbonique.

---

(1) Thèse soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, in-4°. — Mallet-Bachelier, 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVI, p. 1 (nouvelle série, t. XL); octobre 1860.

L'oxydation complète de ces matières à l'aide de l'acide nitrique d'une densité de 1,12 à 1,2 exige l'intervention d'une température de 120° à 150°. L'alcool phénylique et la naphtaline ne sont que très-difficilement oxydés dans ces conditions. On parvient néanmoins à les oxyder complétement en les chauffant pendant six à huit heures à 150° et finalement à 180°.

On peut fonder sur ces réactions une méthode très-exacte pour doser le soufre, le chlore, le phosphore contenus dans les matières organiques. Pour appliquer cette méthode, on opère comme il suit :

On pèse les substances à analyser dans de petites ampoules de verre minces et hermétiquement fermées. Les liquides sont introduits, avec aussi peu d'air que possible, dans de petites boules soufflées entre deux pointes et auxquelles on donne la forme indiquée dans la *fig.* 1. Pour

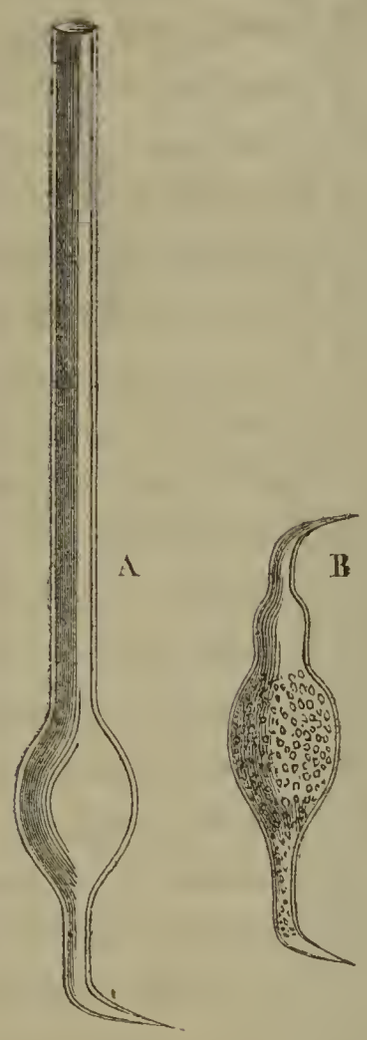
Fig. 1.

introduire un corps solide dans une ampoule, on commence par souffler celle-ci au bout d'un tube (*fig.* 2, A), puis on la remplit avec la substance pulvérisée; enfin on étire le tube et on ferme le bout capillaire, comme le montre la *fig.* 2, B. La quantité de substance qu'on soumet à l'analyse varie de $0^{gr},15$ à $0^{gr},40$.

On introduit la substance contenue dans l'ampoule dans un tube de verre fermé à un bout, d'un diamètre intérieur de 10 à 12 millimètres, et auquel on donne une longueur

telle, qu'après l'avoir fermé, la partie restée vide égale en capacité la partie remplie d'acide.

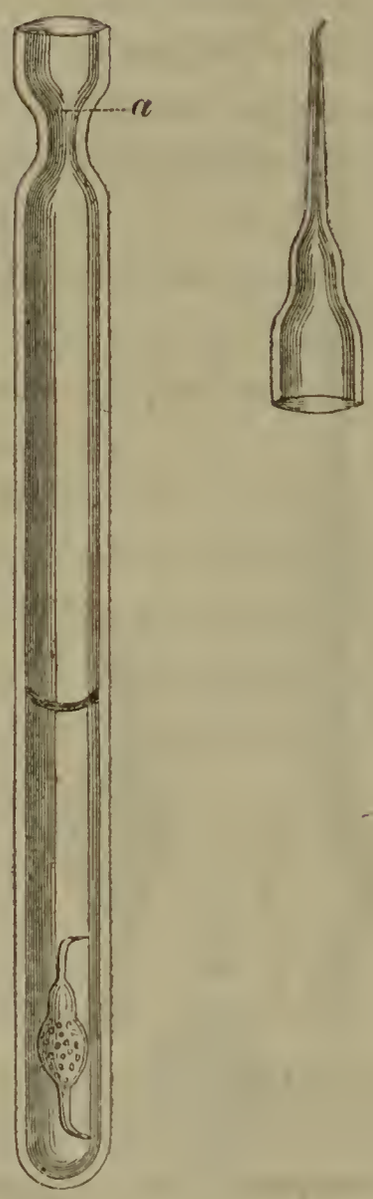
Fig. 2.



L'acide que l'on emploie doit posséder une densité de 1,20. Sa quantité varie depuis 20 fois jusqu'à 60 fois le poids de la substance. Elle doit se régler d'après la richesse de la matière à analyser en principes combustibles. Quand la matière et l'acide sont introduits dans le tube, on épaissit celui-ci à la lampe (*fig.* 3), puis on l'étire de manière à former un tube capillaire à parois épaisses. On fait ensuite bouillir l'acide, et quand les vapeurs ont complétement chassé l'air, on ferme le tube capillaire. Après le refroidissement, on agite vivement le liquide de manière à briser les pointes de l'ampoule.

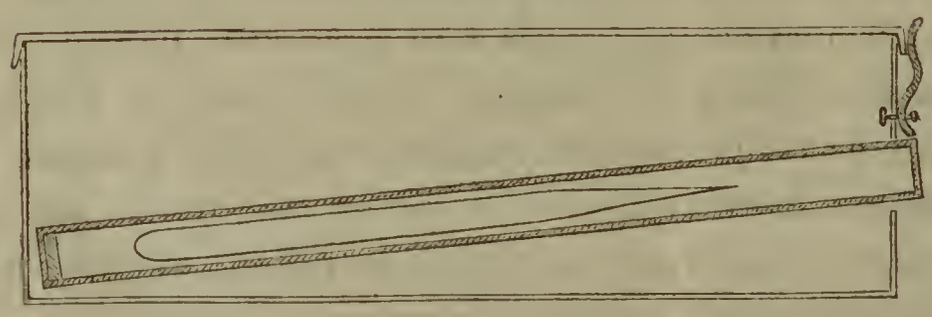
Le tube ainsi disposé est chauffé au bain d'air. Pour cela

Fig. 3.



on emploie l'appareil représenté dans la *fig.* 4. C'est une

Fig. 4.



caisse rectangulaire en tôle, longue de $0^m,33$ et haute

de $0^m,1$. Une des longues parois est munie d'une porte à coulisse. La paroi antérieure verticale (à droite de la figure) est percée de quatre ouvertures rondes, qu'on peut fermer à l'aide de couvercles tournant sur un axe. Dans chaque ouverture s'engage un tube en fonte de 20 à 22 millimètres d'ouverture, fermé à un bout et disposé obliquement dans la caisse. De petites ouvertures particulières, pratiquées dans cette paroi entre les tubes, permettent l'introduction de thermomètres. On place cette caisse sur le grand cercle d'un support, et on le fixe avec un autre cercle qui vient serrer la paroi supérieure. Les choses étant ainsi disposées, on fait glisser le tube en verre dans un des tubes de fonte plongeant dans le bain d'air, et on chauffe à l'aide d'une lampe à gaz de 120° à 140°, les ouvertures des tubes étant tournées vers un coin du laboratoire. De cette façon les explosions, s'il en survient, sont complétement inoffensives. Le verre pulvérisé est projeté dans la direction d'un mur. L'opération terminée, il s'agit d'ouvrir le tube, ce qui exige quelques précautions, vu l'accumulation des gaz résultant de la combustion des matières organiques. Après avoir chassé avec précaution la petite quantité de liquide contenue dans la pointe du tube effilé, on chauffe celle-ci au rouge : elle se boursoufle, et les gaz s'échappent tranquillement.

Dosage du soufre. — Cet élément est contenu sous forme d'acide sulfurique dans le liquide acide que fournit l'opération précédente. On peut précipiter directement cet acide sulfurique par le chlorure de barium. Le précipité renferme des traces de nitrate de baryte : il est donc nécessaire de le traiter par l'acide chlorhydrique et de le laver à l'eau après la calcination.

Tous les composés organiques sulfurés ne peuvent pas être complétement oxydés à l'aide de ce procédé et à la température indiquée. Il y en a qui, lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique, se convertissent en éthers acides de l'acide

sulfureux, lesquels ne se transforment qu'incomplétement en acide sulfurique à 120° ou 140°. Parmi les corps les plus réfractaires sous ce rapport, il faut citer les acides éthyl-et naphtylsulfureux. Si l'on emploie de l'acide nitrique d'une densité de 1,2, on ne peut complétement oxyder ces corps de manière à transformer le soufre en acide sulfurique, qu'en maintenant la température pendant une ou deux heures de 180° à 200°. Mais il est prudent de renoncer à ce procédé lorsqu'il exige l'intervention de températures aussi élevées. Pour analyser les substances dont il s'agit, on les dissout dans l'acide nitrique d'une densité de 1,2, on neutralise la liqueur par le carbonate de soude, on ajoute encore un excès de carbonate de soude, on évapore et on fond au creuset d'argent. On achève l'analyse par les procédés connus.

Dosage du phosphore et de l'arsenic. — Le phosphore se trouve à l'état d'acide phosphorique dans la liqueur nitrique qui a été exposée à une température de 120 à 130°. On dose cet acide à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par les procédés connus. L'arsenic des combinaisons organiques passe dans les mêmes conditions, à l'état d'acide arsénique, lequel est dosé sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien qu'on pèse après l'avoir séché à 100°.

Dosage du chlore. — Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique des composés chlorés, selon la méthode indiquée, une partie du chlore se convertit en acide chlorhydrique, mais la plus grande partie se trouve à l'état de liberté à la fin de l'opération. Pour doser le chlore, on retourne le tube refroidi de manière à tourner la pointe en bas, on plonge celle-ci dans un vase renfermant une solution de sulfite de soude (1), et on la casse avec précaution. Le liquide que

(1) On emploie 8 à 10 parties de sulfite de soude cristallisé pour 1 partie de la substance analysée et on dissout le sel dans 40 parties d'eau pour 1 partie d'acide nitrique employé pour l'oxydation

renferme le tube est chassé dans la solution en un filet très-fin, et le chlore au contact du sulfite se transforme instantanément en acide chlorhydrique. Lorsque l'équilibre de pression est établi, on chasse une certaine quantité de gaz en chauffant, puis on laisse rentrer le liquide dans le tube, on lave celui-ci, puis on chauffe la liqueur pendant une à deux heures pour chasser tout l'acide sulfureux. Comme elle est très-acide, il convient de la neutraliser presque entièrement avec du carbonate de soude, avant de la précipiter par le nitrate d'argent.

Dosage du brome et de l'iode. — Les combinaisons bromées se comportent comme les combinaisons chlorées, lorsqu'on les chauffe en vase clos avec de l'acide nitrique. Seulement le brome paraît être mis en liberté entièrement. L'opération terminée, on ouvre la pointe du tube sous une solution de sulfite de soude, et on termine l'analyse comme il vient d'être indiqué.

L'iode des combinaisons iodées se dépose entièrement à l'état solide, et cristallise dans le tube où s'effectue l'oxydation. On ouvre ce tube en chauffant la pointe au rouge, comme il a été dit p. 501, et pour que les gaz qui se dégagent n'emportent pas une quantité sensible de vapeur d'iode, on a soin de placer le tube dans un mélange réfrigérant avant de l'ouvrir. Le liquide est ensuite introduit avec l'iode dans un vase où se trouve une solution de sulfite de soude, dont la quantité et la concentration sont calculées comme il a été dit plus haut. L'iode se dissout rapidement en se transformant en acide iodhydrique et peut être précipité à l'état d'iodure d'argent, après évaporation au bain-marie et neutralisation par le carbonate de soude.

Dosage des métaux. — La méthode indiquée s'applique avec la plus grande facilité au dosage des métaux contenus dans les combinaisons organiques. Lorsque les métaux sont dissous, et que la liqueur ne renferme pas d'acide phosphorique, on peut les précipiter par les réactifs appropriés,

par exemple le carbonate de soude. Le dosage devient un peu plus difficile lorsque les métaux se séparent sous forme de combinaisons insolubles. Il faut avoir soin de séparer dans ce cas, avec le plus grand soin, les fragments de verre provenant de la rupture du tube capillaire.

On sait que dans l'analyse élémentaire des combinaisons organiques sulfurées le dosage du carbone est souvent entaché d'une erreur provenant du dégagement de l'acide sulfureux. Le meilleur moyen d'éviter cette cause d'erreur consiste à brûler les matières sulfurées avec du chromate de plomb, et à disposer dans la partie antérieure du tube une longue colonne de chromate de plomb qu'on ne chauffe que jusqu'au rouge obscur; l'acide sulfureux qui peut se dégager dans la partie postérieure du tube, où le chromate est en fusion, est entièrement absorbé dans la partie antérieure où il se fixe à l'état de sulfate.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ETRANGER.

Extraits par M. VERDET.

Note sur l'absorption de la lumière par l'améthyste; par M. Dove (1).

On sait que dans les cristaux biréfringents dichromatiques le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire diffèrent en général non-seulement de couleur, mais d'intensité. Il en résulte qu'un faisceau incident de lumière naturelle en traversant une lame d'un de ces cristaux donne naissance

(1) *Poggendorff's Annalen*. t. CX. p. 279; juin 1860.

à un faisceau émergent d'autant plus complétement polarisé, que la différence d'intensité des deux rayons est plus grande. Cette propriété appartient à toutes les directions dans les cristaux à deux axes, mais dans les cristaux à un axe elle doit évidemment manquer suivant la direction de l'axe. M. Dove s'est appuyé autrefois sur cette remarque pour démontrer que certains micas, rangés par tout le monde parmi les cristaux à un axe, appartenaient au groupe des cristaux à deux axes (1). Toutefois, il est une catégorie de cristaux à un axe dans lesquels l'absence de dichroïsme suivant l'axe ne peut pas à priori être regardée comme absolument certaine : ce sont les cristaux doués de la faculté de faire tourner le plan de polarisation des rayons qui les traversent suivant l'axe, dont le quartz est le type. Il est même facile de voir que dans ces cristaux le dichroïsme peut donner naissance à des effets d'une nature toute spéciale. Qu'on suppose en effet une absorption inégale s'exerçant sur les deux rayons polarisés circulairement et en sens contraire, auxquels donne naissance un rayon polarisé qui tombe normalement sur une plaque d'un de ces cristaux perpendiculaire à l'axe : le faisceau émergent, résultant de la superposition de deux faisceaux polarisés circulairement, qui diffèrent non-seulement de phase, mais d'intensité, possédera la polarisation elliptique, et cette polarisation se rapprochera d'autant plus de la polarisation circulaire, que la différence d'intensité sera plus grande.

M. Dove a vainement cherché quelques traces de cette propriété dans le quartz enfumé, qui, suivant une direction perpendiculaire à l'axe, absorbe si inégalement le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire, qu'une plaque parallèle à l'axe peut rendre à peu près les mêmes services qu'une plaque de tourmaline. Mais l'améthyste violette les a montrées développées à des degrés très-différents, dans diffé-

(1) Voyez *Poggendorff's Annalen*, t. LVIII, p. 158.

rents échantillons et dans différentes plages d'une même plaque. La lumière émergente a été polarisée elliptiquement, tantôt à droite, tantôt à gauche; le rapport des axes de l'ellipse a quelquefois beaucoup approché d'être égal à l'unité, mais il n'a jamais atteint cette limite extrême.

A la suite de ces expériences, M. Dove en a tenté de semblables sur des liquides doués naturellement, ou par suite de l'influence magnétique, de la propriété de faire tourner le plan de polarisation, et colorés par une matière étrangère, comme le sont probablement les cristaux dichromatiques; mais il n'a obtenu que des résultats négatifs.

Sur une nouvelle espèce de phénomènes stéréoscopiques; par M. F. August (1).

M. Brücke a donné des apparences stéréoscopiques une explication que beaucoup de physiologistes ont adoptée, parce qu'elle fait disparaître la contradiction que M. Wheatstone avait indiquée comme existant entre les propriétés du stéréoscope et la doctrine commune des points correspondants des deux rétines. Suivant M. Brücke, les yeux ne seraient jamais en repos, mais exécuteraient sans cesse de petits mouvements qui amèneraient successivement les divers points du corps à donner sur les deux rétines des images satisfaisant aux conditions de la vision simple; ces points seuls attireraient l'attention à chaque instant : les autres points, vus doubles, seraient comme s'ils n'étaient pas vus, et la perception du corps solide résulterait de la succession de ces impressions relatives aux divers points du corps et de la persistance de chacune d'elles pendant une durée sensible. Les mêmes actes s'accompliraient dans la contemplation des images stéréoscopiques. M. Dove a depuis longtemps

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 582; août 1860.

opposé à cette manière de voir que les apparences du stéréoscope sont nettement perceptibles, quand on fait usage, pour éclairer les dessins qu'on regarde, d'une étincelle électrique dont la durée n'atteint pas un millionième de seconde (1). M. F. August, se rangeant à l'opinion de M. Dove, a exécuté quelques expériences qui jettent un jour nouveau sur la question.

Soit une tige métallique longue, mince, bien polie et aussi parfaitement droite qu'il est possible, mobile autour d'un axe perpendiculaire à sa longueur qui passe par l'une de ses extrémités. Si l'on reçoit sur cette tige d'abord immobile les rayons du soleil, et qu'on les regarde successivement avec l'un et l'autre œil, on verra successivement deux points brillants à sa surface; si on la regarde à la fois avec les deux yeux, on verra ces deux points simultanément. Qu'on donne alors à la tige un mouvement de rotation autour de l'axe qui la supporte; les deux séries de points vus par chaque œil donneront naissance, par suite de la persistance des impressions lumineuses, à deux courbes distinctes, que l'on verra nettement si l'on ferme tour à tour l'un et l'autre œil. Mais avec les deux yeux ouverts à la fois les deux images se combineront en une impression

---

(1) A l'occasion d'un Mémoire de M. de Recklinghausen, où ces expériences étaient écartées comme peu dignes de confiance, M. Dove en a maintenu l'exactitude, en rappelant la description qu'il en avait donnée dans sa *Farbenlehre*, p. 163. Nous ne croyons pas inutile de reproduire cette description.

« Dans une chambre obscure, dit M. Dove, je disposai un stéréoscope de telle façon que ses deux dessins fussent bien également éclairés par une lampe. Je substituai ensuite à la lampe une bouteille de Leyde qui se déchargeait d'elle-même à des intervalles de temps égaux lorsqu'on faisait tourner avec une vitesse uniforme le plateau de la machine électrique. Cette circonstance permettait de se préparer à observer l'effet de l'éclairement instantané produit par la décharge. Dans ces conditions j'ai vu, ainsi que plusieurs autres personnes à qui j'ai montré l'expérience, tantôt le relief apparaître de la manière la plus nette, tantôt les deux images demeurer distinctes. Il est ainsi démontré que les corps illuminés par un éclair nous apparaissent bien comme des corps. »

unique, qui sera située en dehors du plan des deux précédentes, et en vertu des lois connues des phénomènes stéréoscopiques telle, que son image dans chacun des yeux soit identique aux images de ces deux courbes elles-mêmes. Ce sera donc l'intersection commune des deux cônes qui ont respectivement pour sommets les centres optiques des deux yeux et pour bases les courbes que l'on voit en regardant tour à tour avec chacun des deux yeux, ou plutôt l'une des deux courbes suivant lesquelles se coupent ces deux cônes. On verra plus loin quelles circonstances déterminent l'apparition d'une de ces courbes de préférence à l'autre.

L'expérience réussit également bien dans des conditions très-variées. Toutefois elle cesse de donner le résultat indiqué lorsque les deux images sont trop différentes l'une de l'autre. Elles apparaissent alors comme distinctes. Il est facile de voir par là quelles sont les conditions favorables au succès de l'expérience. En particulier, il est convenable que les distances des deux yeux au point d'intersection de la tige avec l'axe de rotation soient à peu près les mêmes.

Voici maintenant à quelle conséquence importante conduit le phénomène observé. *Les points des deux courbes lumineuses qui donnent lieu à une impression unique ne sont pas vus en même temps par les deux yeux.* Il est donc impossible que les yeux s'accommodent de manière à faire tomber les images de ces points sur des points correspondants des deux rétines. On voit de plus, dans cette expérience, une combinaison stéréoscopique d'impressions persistantes sur la rétine, et il est bien évident que la théorie de M. Brücke ne saurait s'appliquer à ce genre de phénomènes; quelque mouvement que l'on donne aux yeux, les impressions déjà faites sur la rétine ne se déplacent pas, et si l'effet stéréoscopique est dû à la conscience des mouvements nécessaires pour amener successivement les divers points d'un objet aux conditions de la vision

simple, l'expérience de M. August est tout à fait inconcevable.

L'absence d'effet stéréoscopique qui se remarque lorsque les courbes, vues par les deux yeux, sont trop différentes, est encore une circonstance tout à fait digne d'attention. Elle montre que, si deux images tombent sur des points trop différents des deux rétines, nous ne pouvons plus les combiner en une seule. La même chose a lieu d'ailleurs lorsque nous contemplons un corps solide dont la distance aux yeux est trop petite par rapport à ses dimensions. Une petite partie du corps seulement est vue simple et avec l'apparence du relief; tout le reste donne lieu à deux impressions distinctes. Il suit de là que dans la vision stéréoscopique les points correspondants des deux rétines jouent un certain rôle, et que deux impressions partielles ne peuvent se combiner en une seule si elles affectent des points des deux rétines trop différents de deux points correspondants. S'ils n'en sont pas trop éloignés, on a l'impression d'un point unique situé à l'intersection des deux droites menées par le centre optique de chaque œil et le point affecté de la rétine correspondante. Dans le cas où ces droites ne se coupent pas il n'y a pas d'impression unique.

Ces remarques permettent de déterminer quelle est celle des deux intersections indiquées plus haut comme possibles qui est réellement aperçue. C'est celle qui, considérée comme existant réellement, peut donner sur les deux rétines des images de ses divers points qui tombent sur des points peu éloignés de points correspondants, et il est facile de se convaincre, par l'examen de chaque cas particulier, qu'il n'y a jamais qu'une seule des intersections pour laquelle cette condition soit satisfaite.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LX. (3e Série.)

Pages.

Des éthers du glycide et de leurs relations avec les éthers glycériques; par M. Reboul 5

Mémoire sur l'absorption de la chaleur rayonnante obscure dans les milieux de l'œil; par M. Jules Janssen 71

Sur les combinaisons des sucres avec les acides ou saccharides; par M. Berthelot 93

Études sur les migrations du phosphore dans les végétaux; par M. B. Corenwinder 105

Études sur le colza, considéré dans ses différentes parties, à diverses époques de son développement; par M. Isidore Pierre 129

Analyses comparées des eaux vannes et de la poudrette provenant des vidanges de Paris; par M. Louis L'Hôte 197

Remarques sur la transformation de la matière amylacée en glucose et dextrine; par M. F. Musculus 203

Franges mobiles incolores observées pendant l'éclipse de soleil du 18 juillet 1860; par M. Mannheim 207

Sur la cémentation du fer; par M. H. Caron 210

De la polarisation de la lumière par diffusion; par M. G. Govi 213

Saponification des corps gras par les carbonates anhydres; par M. Scheurer Kestner 216

Action de l'iode sur une solution concentrée de cyanure de potassium, production instantanée de cristaux d'iodocyanure de potassium; par M. Langlois 220

Pages.

Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluo-zirconates. — Formule de la zircone; par M. C. Marignac. 257
Nouveau procédé pour la mesure des indices de réfraction des liquides; par M. C. Forthomme. 307
Deuxième Mémoire sur les lois de la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres; par M. J.-M. Gaugain. 326
Mémoire sur la propagation des courants dans les fils télégraphiques; par M. C.-M. Guillemin. 385
Sur les vibrations des membranes carrées (premier Mémoire); par MM. J. Bourget et Félix Bernard. 449
Recherches analytiques sur l'eau minérale de Pont-à-Mousson (Meurthe); par M. Louis Grandeau. 479

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Note sur l'action du brome sur l'acide succinique et sur la transformation des acides succiniques bromés en acides tartrique et malique; par M. Aug. Kekulé. 119
Transformation de l'acide succinique en acide tartrique; par MM. Perkin et Duppa. 127
Sur l'état de certains éléments au moment des réactions chimiques; par M. B.-C. Brodie. 227
Sur l'acide bibromosuccinique et sur la production artificielle de l'acide tartrique; par MM. Perkin et Duppa. . . . 234
Sur le zinc-méthyle; par M. J.-A. Wanklyn. 236
Sur les acides de la résine de benjoin; par MM. Kolbe et Lautemann. 364
Sur la constitution et la basicité de l'acide salicylique; par MM. H. Kolbe et E. Lautemann. 365
Notice préalable sur le boréthyle; par MM. E. Frankland et B.-F. Duppa. 374
Sur les combinaisons oxygénées de l'azote; par M. Weltzien. 377

Sur une perturbation apparente de la loi des proportions définie observée dans les composés de zinc et d'antimoine; par M. P. J. Cooke..... 382
Sur la réaction du chlorure de soufre rouge sur l'éthylène; par M. A. Niemann..... 383
Sur l'analyse élémentaire des combinaisons organiques; par M. L. Carius..... 497

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Mémoire sur les propriétés magnétiques des micas comparées à leurs propriétés optiques; par M. Plucker..... 241
Expériences sur la tension des vapeurs émises par des dissolutions de sels hydratés; par M. Wullner..... 245
Note sur quelques théories et expériences nouvelles relatives à la glace considérée au voisinage de son point de fusion; par M. James Thomson..... 247
Sur le choix d'une unité de résistance électrique facile à reproduire; par M. Werner Siemens..... 250
Note sur l'absorption de la lumière par l'améthiste; par M. Dove..... 504
Sur une nouvelle espèce de phénomènes stéréoscopiques; par M. F. August..... 506

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTIÈME.

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates.
Pl. II. — Mémoire sur la propagation des courants dans les fils télégraphiques.
Pl. III. — Sur les vibrations des membranes carrées.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Recherches chimiques et cristallographiques sur les Fluozirconates, par M. C. Marignac.

Fig. 1.

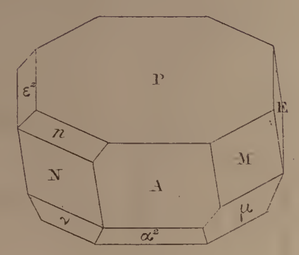


Fig. 2.

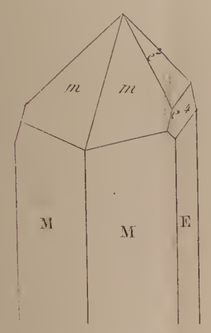


Fig. 3.

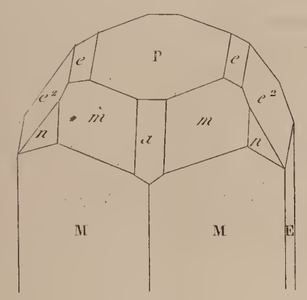


Fig. 4.

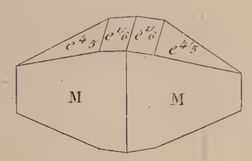


Fig. 5.

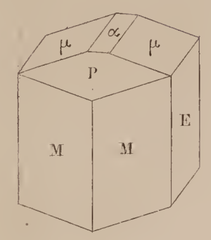


Fig. 6.

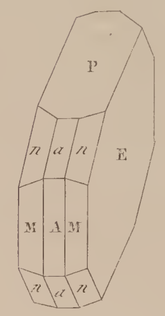


Fig. 7.

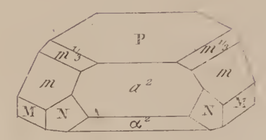


Fig. 8.

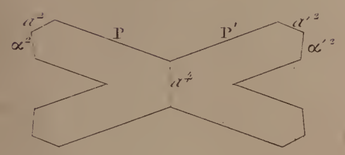


Fig. 9.

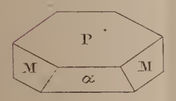


Fig. 10.

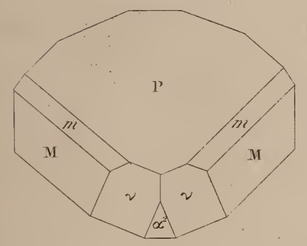


Fig. 11.

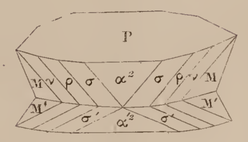


Fig. 12.

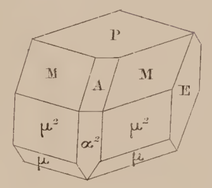


Fig. 13.

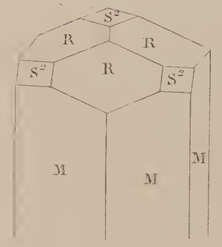


Fig. 14.

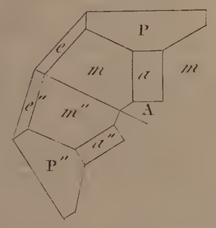


Fig. 15.

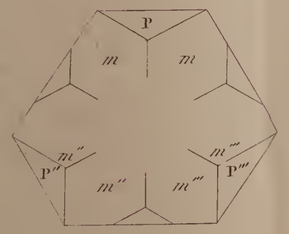


Fig. 16.

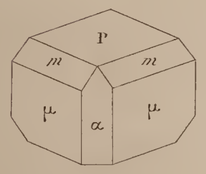


Fig. 17.

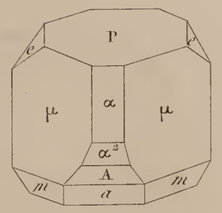


Fig. 18.

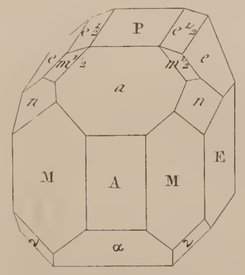


Fig. 19.

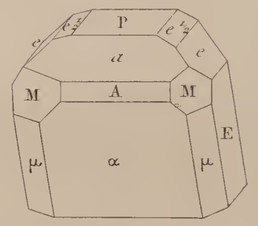


Fig. 20.

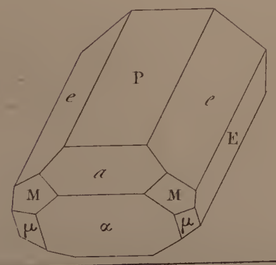


Fig. 21.

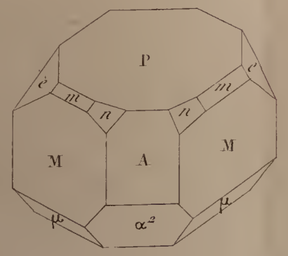


Fig. 22.

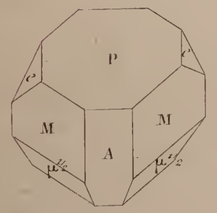


Fig. 23.

Fig. 24.

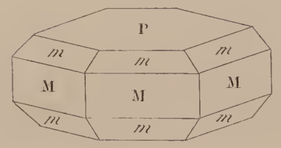
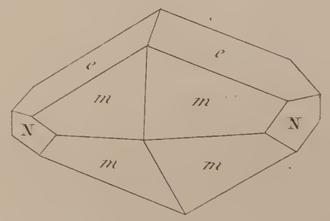


Fig. 25.



N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15, à Paris.

Dulos sc.

Mémoire sur la propagation des Courants dans les fils télégraphiques, par M. C. M. Guillemin.

Fig. 1.

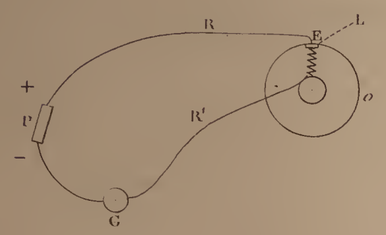


Fig. 2.

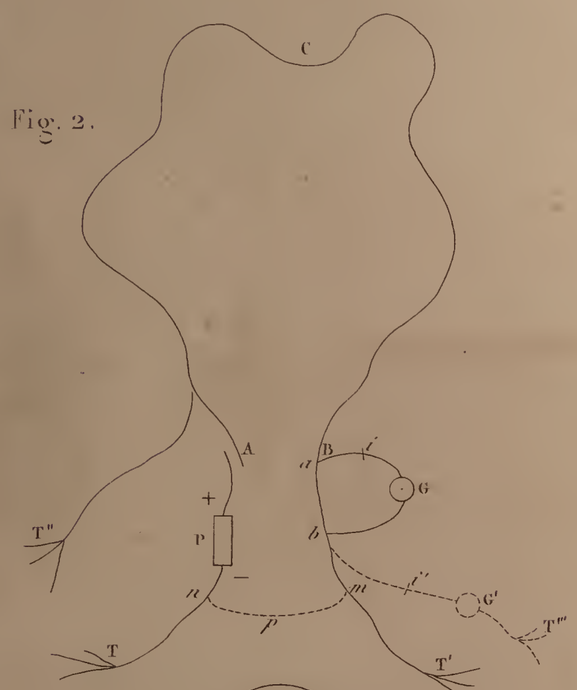


Fig. 3.

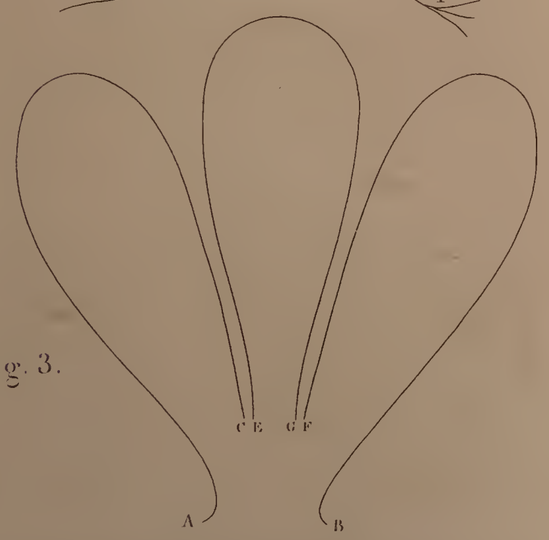


Fig. 8.

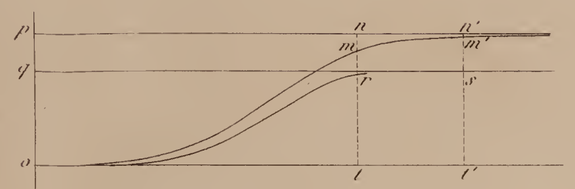


Fig. 4.

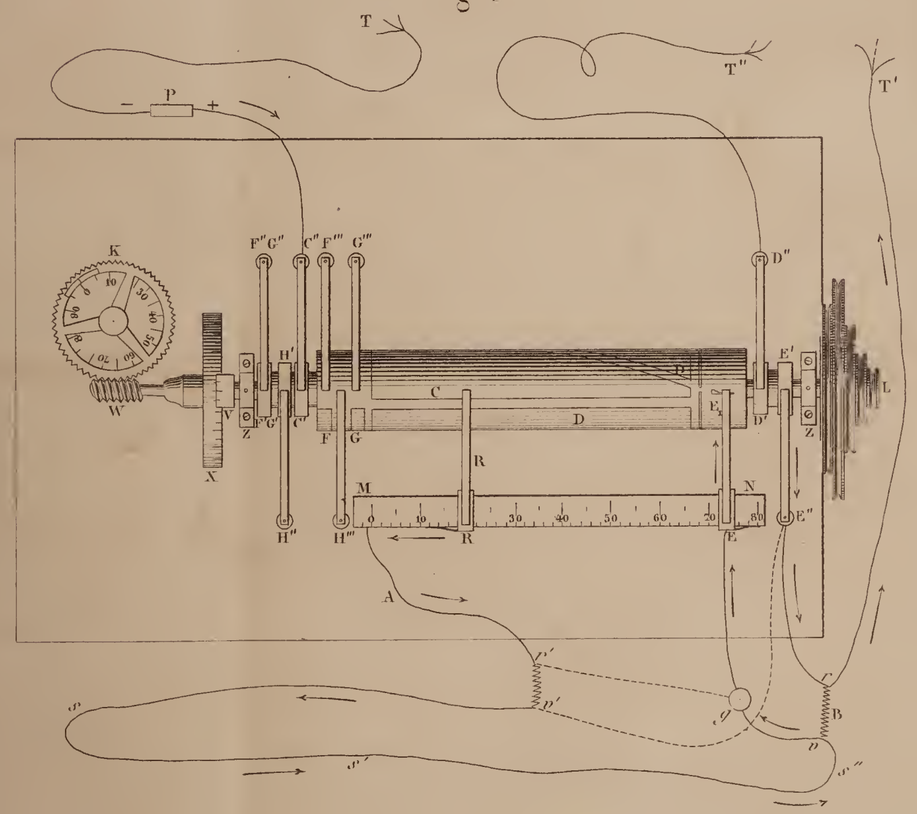


Fig. 7.

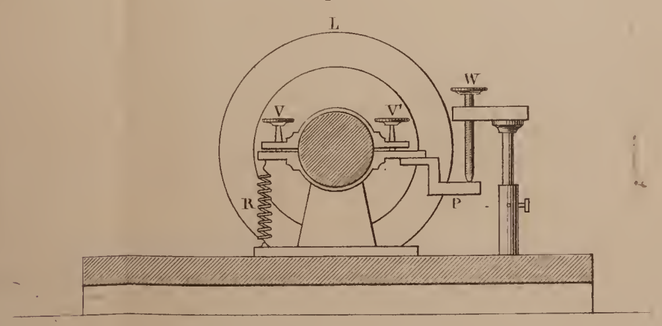


Fig. 9.

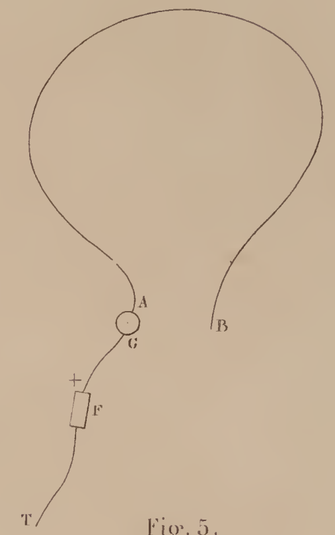


Fig. 5.

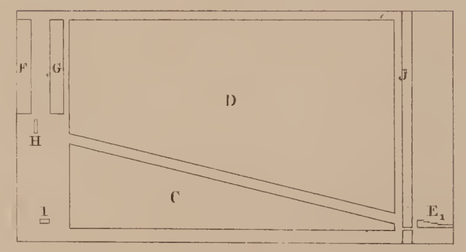
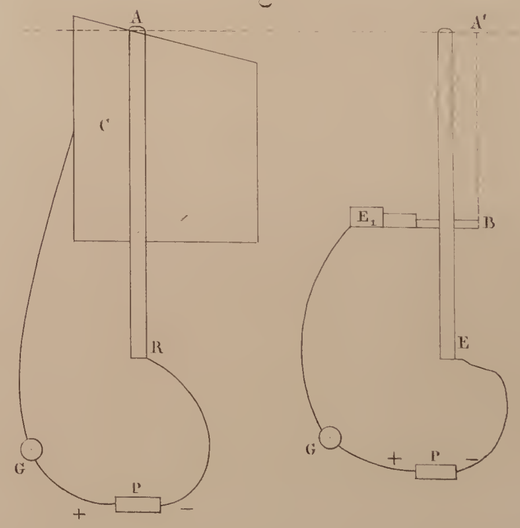


Fig. 6.



V. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15, à Paris.

E. Pérot del.

Mémoire sur les Vibrations des Membranes carrées, par MM. T. Bourget et Félix Bernard.

Fig. 1.

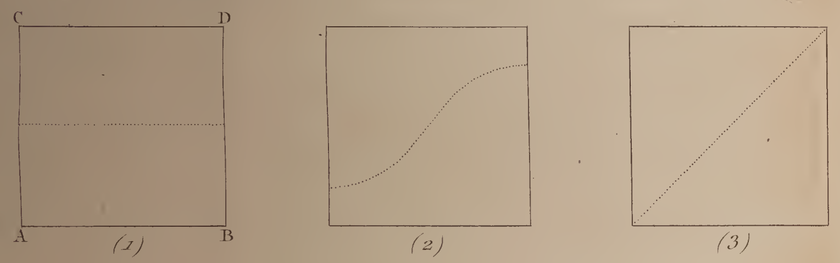


Fig. 2.

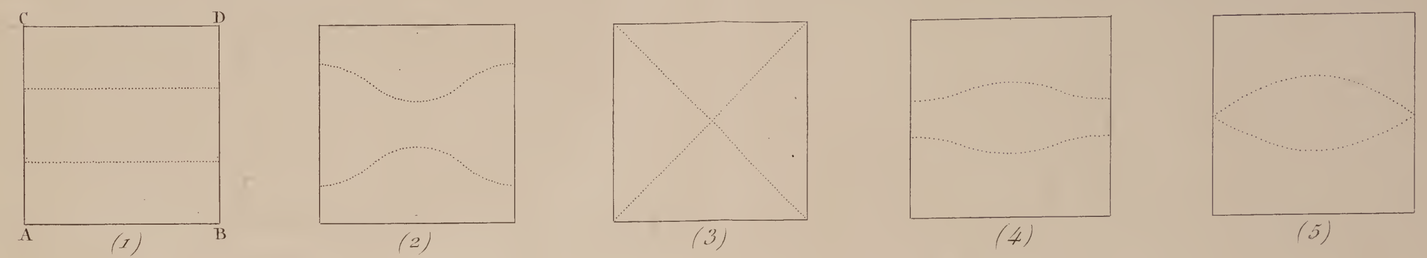


Fig. 2. (Suite)

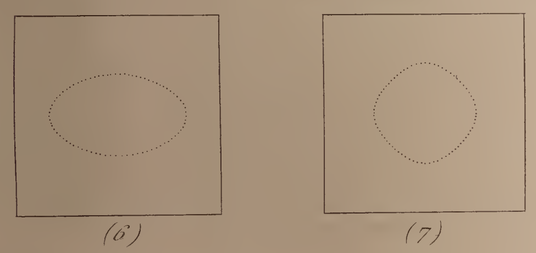


Fig. 3.

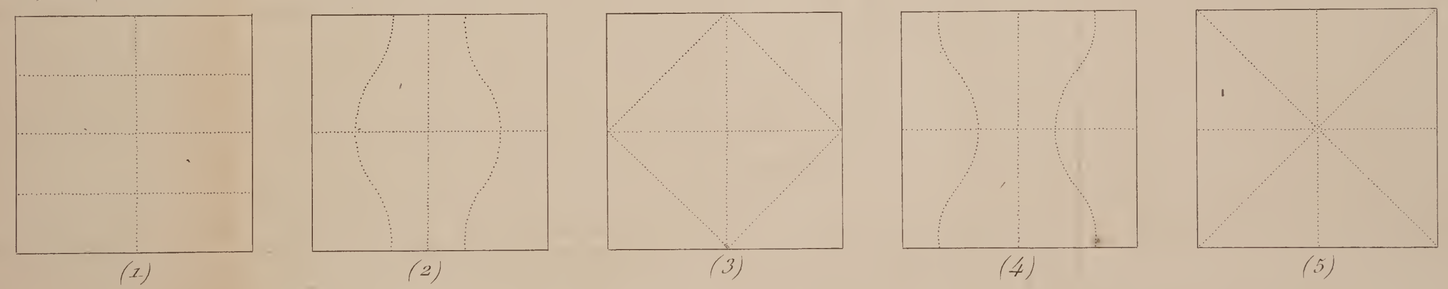


Fig. 4.

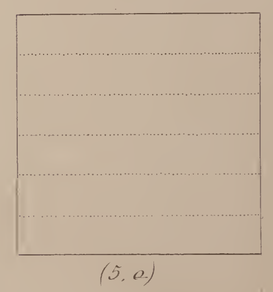


Fig. 4. (Suite)

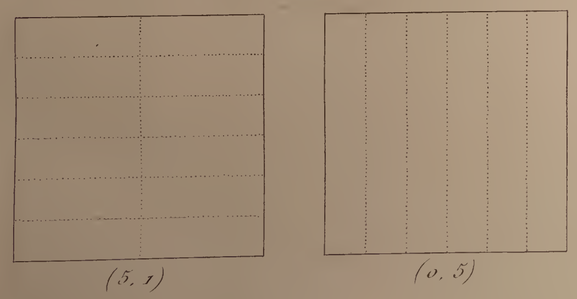


Fig. 5.

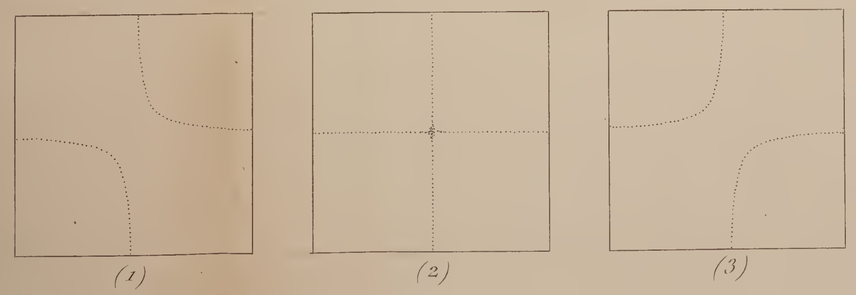
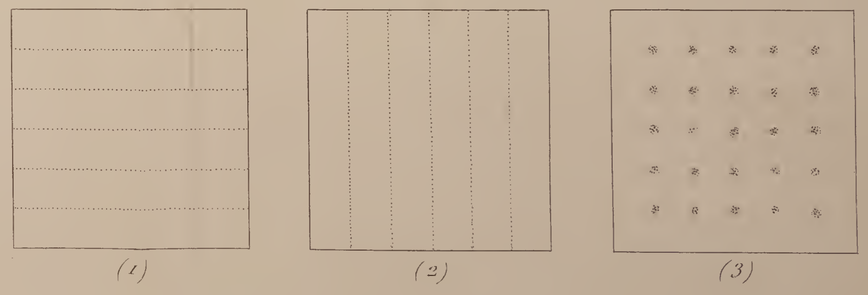


Fig. 6.



N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15, à Paris.

Annales de Chemie
et de Physique

(vol. LVIII - LIX - LX)
1860